PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

07-043870

(43)Date of publication of application: 14.02.1995

(51)Int.Cl.

G03C 7/00 G03C 7/00 G03C 1/295 G03C 1/30 G03C 1/485 1/825 G03C G03C 5/08 G03C 7/20

(21)Application number: **05-184014**

(22)Date of filing:

26.07.1993 (71)Applic

(71)Applicant: KONICA CORP

(72)Inventor: TOSAKA YASUO

OKAWACHI SUSUMU

(54) POSITIVE SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a positive silver halide color photographic sensitive material without affecting on dot reproduction performance, even if the fluctuation of processing occurs. CONSTITUTION: This photographic sensitive material has a layer mainly forming a yellow image, a layer mainly forming a magenta image, and a layer mainly forming a cyan image, and it has at least one combination that when it is exposed to light in an exposure amount of 1/10-10 times that of giving +0.2 minimum density to a first layer optionally selected from the above-mentioned 3 layers in the spectrosensitive region of the first layer and developed, the image density of a second layer optionally selected from the 3 layers is lower than that after development than that not exposed as described above, and a hydrophilic colloidal layer on the side of the image forming layers has a swelling degree of 120-160%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

FΙ

(11)特許出願公開番号

特開平7-43870

(43)公開日 平成7年(1995)2月14日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

技術表示箇所

G03C 7/00

5 5 0

9121-2H

540

9121-2H

1/295

1/30

1/485

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 19 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平5-184014

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

(22)出願日

平成5年(1993)7月26日

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 登坂 泰雄

神奈川県小田原市堀ノ内28番地コニカ株式

会社内

(72)発明者 大川内 進

神奈川県小田原市堀ノ内28番地コニカ株式

会社内

(54) 【発明の名称】 ポジ型ハロゲン化銀カラー写真感光材料

(57)【要約】

【目的】 処理変動が生じても網点の再現性に影響しない感光材料を影響する。

【構成】 主としてイエロー画像を形成する層、主としてマゼンタ画像を形成する層および主としてシアン画像を形成する層を育し、該3層のうち任意の2層を第1、第2の層と設定したときに、第1の層の主たる分光感度域で、第1の層の画像濃度が最小濃度+0.2を与える露光量の1/10~10倍となる露光量で露光し現像したとき、第2の層の画像の濃度が、当該露光をしないときの現像後の濃度よりも小である組み合わせを少なくとも1つ有し、前配画像形成層を有する側の親水性コロイド層の膨潤度が120~160%であるポジ型ハロゲン化銀カラー写真感光材料。

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] When it has the layer which mainly forms a yellow image, the layer which mainly forms a Magenta image, and the layer which mainly forms a cyanogen image and sets up two-layer [of arbitration] with the 1st and 2nd layer among these three layers, in the main spectral sensitivity region of the 1st layer When negatives are exposed and developed with the light exposure from which the image concentration of the 1st layer becomes 1 of the light exposure which gives the minimum concentration +0.2 / ten to 10 times, Positive type silver halide color photography sensitive material characterized by the degree of swelling of the hydrophilic colloid layer of the side in which the concentration of the image of the 2nd layer has at least one combination which is smallness, and has said image formation layer rather than the concentration after the development when not carrying out the exposure concerned being 120 - 160%.

[Claim 2] Positive type silver halide color photography sensitive material of claim 1 characterized by containing a nucleating agent in at least one layer of layers other than an image formation layer or an image formation layer.

[Claim 3] Positive type silver halide color photography sensitive material of claims 1 or 2 which contain a silver halide particle in the nonphotosensitivity layer outside the image formation layer which exists in the distance from a base material most among image formation layers.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a suitable positive type silver halide color photography sensitive material to produce the color picture for proofreading (color proof) from two or more monochrome halftone dot images obtained by carrying out color separation and halftone dot image transformation in color platemaking and presswork.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, in the process of color platemaking and printing, the overlaying method which forms a color image, using a photopolymer and a diazo compound as an approach of obtaining a color proof from two or more monochrome halftone dot images obtained by carrying out color separation and halftone dot image transformation, and the Sir printing method are learned.

[0003] Although the overlaying method is very easy, creation cost is also cheap and it has the advantage which can be used as an object for proofreading only by piling up the film sheet of four colors (subtractive primaries and black), by piling up a film sheet, gloss is produced and there is a fault used as the thing of texture which is different from printed matter for this reason.

[0004] The Sir printing method piles up a coloring image on one base material, and the method of obtaining a coloring image by toner development as this approach using the adhesiveness of a photopolymerization ingredient is learned for a U.S. Pat. No. 3,582,327 number, said 3,607,264 numbers, and said 3,620,726 numbers.

[0005] Moreover, after imprinting to a base material using a photosensitive coloring sheet and forming an image by exposure and development, the laminating of another coloring sheet is carried out on this, and the approach of creating a color proof is learned by JP,47-27441,B and JP,56-501217,A by repeating the same process.

[0006] Moreover, the approach of imprinting each coloring image which exposed and developed negatives and was able to obtain each corresponding color-separation film using a photosensitive coloring sheet, and forming on one base material is learned for JP,59-97140,A. Since there is an advantage which can use the same charge of a coloring matter as printing ink as a coloring agent of the toner which forms these images, and a coloring sheet, the color tone of the obtained color proof becomes what was approximated to printed matter.

[0007] However, these approaches are the processes which create a color proof, an image must be piled up, or they must imprint, and require time amount for actuation, and manufacture cost also has a high fault.

[0008] The approach of creating a color proof as what canceled such a fault using the silver salt color photography sensitive material which has a white base material is indicated by JP,56-113139,A, 56-104335, 62-280746, 62-280747, 62-280748, 62-280749, 62-280750, 62-280849, etc.

[0009] In this approach, color-separation monochrome network image which consists of two or more sheets changed into the halftone dot image whose color was separated from the color manuscript can be serially burned on one color paper by approaches, such as adhesion printing, the color development is performed, and the color picture formed with the coloring matter generated from the coupler in the image by the color development is used as an image for proofreading.

[0010] However, when the means which the concentration of black images, such as an alphabetic

character, tends to be insufficient for it compared with printed matter if this technique is made to approximate a color image to printed matter, and it is going to make approximate the concentration of black images, such as an alphabetic character, to printed matter, and raise that concentration are taken, the order of approximation of the color image of printed matter gets worse, and there is a fault that it is difficult to satisfy both both.

[0011] The technique of preparing the 4th black print layer in which which layer differs in the spectral sensitivity other than a yellow coloring layer, a Magenta coloring layer, and a cyanogen coloring layer as a technique for improving this fault is known conventionally. Moreover, the technique for improving this problem to JP,2-289846,A, 2-183251, etc. is indicated. Furthermore, red, green, and the technique improved using the emulsion which has photosensitivity in all blue are indicated by JP,5-134350,A. However, especially this technique has the fault in which it tends to change the halftone dot repeatability of the monochrome of Y, M, and C by fluctuation of processing conditions, such as pH of processing, churning of processing liquid, and running.

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, in case the technical problem of this invention produces a color proof from the halftone dot image information obtained by carrying out color separation and halftone dot image transformation using silver halide color photography sensitive material, it has stable halftone dot repeatability also to fluctuation of processing conditions, and is to offer the silver halide color photography sensitive material for color proofs with which the order of approximation of image quality with printed matter was improved.

[0013]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned technical problem of this invention was attained by the following configuration.

[0014] (1) the layer which mainly forms a yellow image, the layer which mainly forms a Magenta image, and the layer which mainly forms a cyanogen image -- having -- this -- in the main spectral sensitivity region of the 1st layer, when it sets up two-layer [of arbitration] with the 1st and 2nd layer among three layers When negatives are exposed and developed with the light exposure from which the image concentration of the 1st layer becomes 1 of the light exposure which gives the minimum concentration +0.2 / ten to 10 times, Positive type silver halide color photography sensitive material characterized by the degree of swelling of the hydrophilic colloid layer of the side in which the concentration of the image of the 2nd layer has at least one combination which is smallness, and has said image formation layer rather than the concentration after the development when not carrying out the exposure concerned being 120 - 160%.

[0015] (2) Positive type silver halide color photography sensitive material of claim 1 characterized by containing a nucleating agent in at least one layer of layers other than an image formation layer or an image formation layer.

[0016] (3) Positive type silver halide color photography sensitive material of claims 1 or 2 which contain a silver halide particle in the nonphotosensitivity layer outside the image formation layer which exists in the distance from a base material most among image formation layers.

[0017] Hereafter, this invention is explained in full detail.

[0018] A direct positive image can be obtained by performing surface development, performing fogging processing after image exposure (nucleating processing), and performing surface development subsequently using the internal latent-image mold silver halide emulsion with which the turnip of the particle front face is not beforehand carried out in this invention, or performing fogging processing for image exposure.

[0019] It is possible to give complete exposure, and it is possible for the above-mentioned fogging processing to carry out in chemical sensitization using a fogging agent, and it may use a powerful developer, and is still better also by heat treatment. In addition, the emulsion containing said internal latent-image mold silver halide emulsion particle means the emulsion containing a silver halide particle of a silver halide particle by which it mainly has a sensitivity speck inside, and has a sensitivity speck inside by exposure, and a latent image is formed in the interior of a particle of exposure.

[0020] Various techniques are known in the technical field of this internal latent-image mold direct positive. for example, a U.S. Pat. No. 2,592,250 number -- said -- No. 2,466,957 -- said -- No.

2,497,875 -- said -- No. 2,588,982 -- said -- No. 3,761,266 -- said -- No. 3,761,276 -- said -- the approach indicated by No. 3,796,577, British JP,1,151,363,B, etc. is learned.

[0021] The molding machine style of a positive image is indicated as follows by photographic Science - and 20 - engineering (Photographic Science and Engineering), and 158 pages (1976), for example, although it is not necessarily in **.

[0022] The photoelectron produced in the silver halide crystal grain child is alternatively captured by image exposure inside a particle, and an internal latent image is formed of it. Since this internal latent image is committed as an effective trapping center to the electron in a conduction band, in the exposed particle, the electron poured in in a subsequent fogging development process will be captured inside, and will intensify a latent image. In this case, since a latent image is in the interior, it is not developed by surface development. In the particle which did not receive image exposure on the other hand, some [at least] poured-in electrons are captured on a particle front face, and since a latent image is formed there, this particle is developed by surface development.

[0023] it can use for this invention -- beforehand -- a turnip -- the internal latent-image mold silver halide particle which is not carried out mainly forms a latent image in the interior of a silver halide particle, it is the emulsion which has the silver halide particle which has most sensitivity specks inside a particle, and the silver halide of arbitration, for example, a silver bromide, a silver chloride, silver chlorobromide, salt silver iodide, iodine silver bromide, salt iodine silver bromide, etc. are included.

[0024] A part of sample applied to the transparent base material so that a spreading silver content might become the range of about one to 3.5 g/m2 is especially exposed to a scale on the strength [optical] preferably [the defined time amount which exists from about 0.1 seconds to about 1 second]. When negatives are developed at 20 degrees C for 4 minutes using the following surface development liquid A which develops only the surface image of the particle which does not contain a silver halide solvent substantially It is the emulsion in which the maximum concentration which is not larger than one fifth of the maximum concentration obtained when negatives are developed for 4 minutes at 20 degrees C with the following internal development liquid B which similarly exposes a part of same another emulsion sample, and develops the image inside a particle is shown. Furthermore, the maximum concentration obtained using surface development liquid A is not larger than 1/10 of the maximum concentration obtained with internal development liquid B preferably. [0025]

((A) Surface development liquid)

Metol 2.5g L-ascorbic acid 10.0g Sodium metaborate (four monohydrates) 35.0g Potassium bromide 1.0g Water is added. 1000 cc (internal development liquid B)

Metol 2.0g Sodium sulfite (anhydrous) 90.0g Hydroquinone 8.0g Sodium carbonate (monohydrate) 52.5g Potassium bromide 5.0g potassium iodide 0.5g Water is added. 1000 cc of things by which the internal latent-image mold silver halide emulsion preferably used in this invention is prepared by various approaches is contained again. For example, the conversion mold silver halide emulsion indicated by the U.S. Pat. No. 2,592,250 number, Or the silver halide emulsion which has the silver halide particle which is indicated by a U.S. Pat. No. 3,206,316 number, said 3,317,322 numbers, and said 3,367,778 numbers, and by which internal chemical sensitization was carried out, Or the emulsion which has the silver halide particle which builds in the polyvalent metal ion indicated by a U.S. Pat. No. 3,271,157 number and said 3,447,927 numbers, Or the silver halide emulsion which carried out chemical sensitization of the particle front face of the silver halide particle containing the doping agent indicated by the U.S. Pat. No. 3,761,276 number weakly, Or it is the silver halide emulsion indicated by the silver halide emulsion which consists of the particle which has the laminated structure indicated by JP,50-8524,A, 50-38525, 53-2408, etc., other JP,52-156614,A, and 55-127549.

[0026] The internal latent-image mold silver halide particles preferably used for this invention should just be the silver halide of a halogen presentation of arbitration, for example, a silver bromide, a silver chlorobromide, salt silver iodide, iodine silver bromide, and salt iodine silver bromide. The particle containing a silver chloride is excellent in development nature, and suitable for quick processing.

[0027] The configurations of the silver halide particle used for this invention may be any, such as a

cube, octahedron, 14 face pieces that consist of mixing of a field (100) and a field (111), the configuration which has a field (110), a globular shape, and plate-like. A 0.05-3-micrometer thing can use mean particle diameter preferably. Although particle size and the mono dispersion emulsion to which crystal habit was equal are sufficient as distribution of particle size and the emulsion to which particle size or crystal habit is not equal is sufficient, it is desirable that it is the mono dispersion nature silver halide emulsion to which particle size and crystal habit were equal. In this invention, a mono dispersion nature silver halide emulsion means that whose silver halide weight contained in particle-size [**20% of] within the limits focusing on mean particle diameter rm is 60% or more of total silver halide particle weight, means what is 70% or more preferably, and is 80% or more still more preferably. Mean particle diameter rm is defined as the particle size ri in case product nixri3 with the frequency ni and ri3 of a particle where it has particle size ri serves as max here. (A triple figures significant figure and the minimum digit count character are rounded off) In the case of a silver halide particle with a spherical particle size said here, in the case of the particle of the diameter and the configuration except spherical, it is a diameter when converting the projection image into the circle image of this area. With an electron microscope, particle size can be expanded by 10,000 times to 50,000 times, and can photo for example, this particle, and it can obtain by surveying the particle diameter on the print, or area at the time of projection (the measurement particle number makes 1000 or more pieces a certain thing indiscriminately).

[0028] Especially a desirable advanced mono dispersion nature emulsion is the size (%) of x

(particle-size standard deviation / mean particle diameter) 100= distribution.

The size of the distribution which was boiled and was defined more is 20% or less of thing. It shall ask for mean particle diameter and particle-size standard deviation here from ri of said definition. [0029] A mono dispersion emulsion can be obtained by adding a water-soluble silver salt solution and a water-soluble halide solution with the bottom of control double jet process of pAg and pH into a gelatin solution including a seed particle child. In the decision of an addition rate, JP,54-48521,A and 58-49938 are made to reference. Furthermore, as an approach of obtaining an advanced mono dispersion nature emulsion, it can be adapted in the growth approach under existence of the TETORAZA indene compound indicated by JP,60-122935,A.

[0030] It can ask for the degree of swelling by the side of the image formation layer of the sensitive material of this invention as follows. That is, exfoliation removal of the hydrophilic colloid layer by the side of the rear face of the sensitive material of a specific area is carried out. Weight at this time is set to W0. Said sample is immersed for 2 minutes into 38-degree C pure water, excessive moisture is removed, and weight is measured immediately. This weight is set to W1. The hydrophilic colloid layer by the side of an image formation layer is exfoliated, and weight is measured. This weight is set to W2.

[0031] A degree of swelling is x(/(W1-W0) (W0-W2)) 100 (%).

It can come out and ask.

[0032] In this invention, the degree of swelling of the hydrophilic colloid layer by the side of an image formation layer is 120 - 160%, and is 120 - 150% still more preferably.

[0033] In this invention, it is also possible to choose coating liquid conditions, such as adjustment of the addition of a hardening agent, selection of a hardening agent, and pH, as a means to adjust so that a degree of swelling may become a desired value. Moreover, the sensitized material after spreading can also be adjusted on condition that warming and/or humidification.

[0034] The compound which an activity halogen mold means what contains in a molecule gelatin and the halogen atom which can react among the gelatin curing agents which can be preferably used for this invention, for example, is indicated by a U.S. Pat. No. 2,732,303 number, British JP,932,998,B, French country JP,1,296,928,B, JP,47-6151,B, etc. is mentioned. Moreover, the compound with which an activity vinyl mold-curing agent is indicated to be gelatin by JP,49-13563,B, JP,49-73122,A, 49-73122, 51-4463, 52-21059, 53-41221, 53-57257, the United States patent number No. 3,490,911, etc. including the vinyl group to which it can react in a molecule is mentioned.

[0035] Although the example of the gelatin curing agent which can be hereafter used for this invention preferably is shown, it is not limited to these.

[0036] (Activity halogen mold-curing agent)

[0037] [Formula 1] H — 1

H-2

H-3

H — 4

 $C\ell CH_2COOCH_2CH_2OCOCH_2C\ell$

H-5

$$\begin{array}{c|c}
C\ell & N & O \\
N & N & C\ell
\end{array}$$

[0038] (Activity vinyl mold-curing agent) [0039]

[Formula 2]

H-6

$$CH_2 = CHSO_2CH_2CH_2SO_2CH = CH_2$$

H-7

$$CH_2 = CHSO_2CH_2CHCH_2SO_2CH = CH_2$$

$$I$$

$$OH$$

H - 8

$$CH_2 = CHSO_2CH_2CH_2CONHCH_2$$

$$CH_2 = CHSO_2CH_2CH_2CONHCH_2$$

H-9

$$CH_2 = CHSO_2CH_2OCH_2SO_2CH = CH_2$$

H - 10

$$COCH = CH_{2}$$

$$N$$

$$CH_{2} = CHCO - N$$

$$N - COCH = CH_{2}$$

[0040] These compounds are compoundable according to the approach which was indicated by JP,47-33380,B, 54-2541, British JP,932,978,B, etc. about the activity halogen mold, and was indicated by JP,47-24259,B, 50-35807, JP,49-24435,A, 59-18944, French country JP,1,491,807,B, etc. about the activity vinyl mold other than said patent again.

[0041] Although the addition of these curing agents changes with the class of gelatin to be used, a physical characteristic, the photograph property of photosensitive material, processing conditions, etc., generally, 0.05 - 20% of the weight of its range is desirable to the gelatin in coating liquid, and it is 0.1 - 10 % of the weight more preferably. It is also possible in that case to use together with other curing agents in the range which does not spoil the effectiveness of this invention if needed. [0042] It is good in the phase of the arbitration which prepares the coating liquid for forming the gelatin film as an addition stage of a curing agent.

[0043] In the sensitive material of this invention, it can also have a black image formation nature silver halide emulsion layer (it may be described as a black layer) besides a yellow image formation nature silver halide emulsion layer (it may be henceforth described as a yellow layer), a Magenta image formation nature silver halide emulsion layer (it may be henceforth described as a Magenta layer), and a cyanogen image formation nature silver halide emulsion layer (it may be henceforth described as a cyanogen layer).

[0044] Moreover, in the sensitive material of this invention, the yellow layer, the Magenta layer, and the cyanogen layer contain the silver halide emulsion which has a spectral sensitivity wavelength field mutually different, respectively. As for this, in one wavelength of the wavelength regions of the spectral sensitivity of each layer, it is more desirable than the spectral sensitivity of other layers that there is wavelength which shows preferably one at least 8 times the sensibility of this that there

should just be wavelength which shows one at least 4 times the sensibility of this. [0045] In this invention, a black layer can have the spectral sensitivity in one desirable embodiment to a different wavelength field from each spectral sensitivity wavelength field of a yellow layer, a Magenta layer, and a cyanogen layer namely, -- if a concrete example is given and explained -- a yellow layer -- a cyanogen layer contains a green sensibility emulsion and, as for a red sensitivity emulsion and a black layer, a Magenta layer contains an infrared photosensitivity emulsion for a blue sensitivity emulsion, respectively. A photosensitive combination of each class can be set as arbitration, without, of course being limited to this example.

[0046] Furthermore, in another desirable embodiment of this invention, the black layer has the spectral sensitivity which has each spectral sensitivity wavelength field of a yellow layer, a Magenta layer, and a cyanogen layer, and a common part. That is, when one concrete example is given and explained, a Magenta layer contains a green sensibility emulsion, as for a yellow layer, a cyanogen layer contains a red sensitivity emulsion for a blue sensitivity emulsion, and a black layer has blue, green, and the silver halide emulsion that has sensibility in red all. A photosensitive combination of each class can be set as arbitration, without, of course being limited to this example.

[0047] The layer in which the silver halide color photography sensitive material of this invention mainly forms a yellow image on a base material, When it has the layer which mainly forms a Magenta image, and the layer which mainly forms a cyanogen image and sets up two-layer [of arbitration] with the 1st and 2nd layer among these three layers, in the main spectral sensitivity region of the 1st layer When the 1st image concentration carries out exposure development with the

light exposure which gives the minimum concentration +0.2, it is more desirable than the concentration after development in case the image concentration of the 2nd layer does not carry out the exposure concerned that it is the positive type silver halide sensitive material which has at least one combination which is smallness.

[0048] The layer in which the silver halide color photography sensitive material of this invention mainly forms a yellow image on a base material, When it has the layer which mainly forms a Magenta image, and the layer which mainly forms a cyanogen image and sets up two-layer [of arbitration] with the 1st and 2nd layer among these three layers, in the main spectral sensitivity region of the 1st layer It is more desirable than the concentration after development in case the image concentration of the 2nd layer when the 1st image concentration exposed and develops negatives by one half of the light exposure which gives the minimum concentration +0.2 does not carry out the exposure concerned that it is the positive type HAROGESHI-ized silver sensitive material which has at least one combination which is smallness.

[0049] The layer in this invention which mainly forms a yellow image, the layer which mainly forms a Magenta image, and the layer which mainly forms a cyanogen image are combined with the silver halide which has a mutually different spectral sensitivity wavelength field. As for this, in one wavelength of the wavelength regions of the spectral sensitivity of each layer, it is more desirable than the spectral sensitivity of other layers that there is wavelength which shows preferably one at least 8 times the sensibility of this that there should just be wavelength which shows one at least 4 times the sensibility of this. The main spectral sensitivity field in this invention points out the thing of such a mutually different spectral sensitivity wavelength field.

[0050] If the layer which contains a green sensibility silver halide emulsion for the 1st layer as one example for explanation and which mainly forms a Magenta image, and the 2nd layer are set up with the layer containing a red sensitivity silver halide emulsion which mainly forms a cyanogen image When light exposure is changed and is exposed by green exposure of the main sensitization wavelength field of the 1st layer, the light exposure the green concentration of a main Magenta image indicates the green concentration of +0.2 of the minimum concentration to be is decided. In the light exposure, the red concentration of the main cyanogen image of the 2nd layer compares with the main cyanogen image red concentration of the 2nd layer developed and obtained, without performing the exposure concerned, and is small. There is 0.05 or more reduction width of face by concentration preferably, and there is 0.10 or more reduction width of face still more preferably. Although there is no limit especially if attached to a minimum, the thing of less than 0.7 reduction width of face is desirable. Furthermore, the thing of less than 0.5 reduction width of face is preferably desirable.

[0051] The measuring method of the concentration of the image of the 1st layer and the 2nd layer can be performed as follows.

[0052] It describes about how to measure the image concentration of each image formation layer first. By measuring the blue glow concentration of the sensitized material after development, green light concentration, and red light concentration, it can ask for the image concentration formed in each image formation layer under the condition that it consists of combination of the image coloring matter, since the amount of [the blue glow component of the image formed in each image formation layer a green light component and] red Mitsunari understands beforehand. It is made such and the concentration of the main image of each image formation layer is called for by measurement. In addition, a part for the blue glow component of the image formed in one certain image formation layer, a green light component, and red Mitsunari can be obtained by carrying out sequential exposure combining following exposure condition I - RO, and developing other images after that. That is, the above-mentioned example gives and explains an example about measurement of the image concentration of a yellow image formation nature blue sensitivity silver halide emulsion layer, for example.

[0053] By performing following exposure condition RO and Ha one by one, and developing them, the main yellow image of a yellow image formation layer can be obtained, and the blue glow concentration component of the coloring matter image formed in a yellow image formation layer, a green light concentration component, and a red light concentration component can be obtained by measuring it with a concentration meter. Each color component of the coloring matter image formed in other Magenta image formation layers and each color component of the coloring matter image ****(ed) in a cyanogen image formation layer can be obtained similarly.

[0054] (Exposure condition I) Light exposure is changed mainly with the light of the wavelength of the main spectral sensitivity field of a yellow image formation layer, and it exposes with the minimum light exposure of sensitive material from which the blue glow concentration of the main yellow image after a development turns into the minimum concentration.

[0055] (Exposure condition RO) Light exposure is changed mainly with the light of the wavelength of the main spectral sensitivity field of a Magenta image formation layer, and it exposes with the minimum light exposure of sensitive material from which the green light concentration of the main Magenta image after a development turns into the minimum concentration.

[0056] (Exposure condition Ha) Light exposure is changed mainly with the light of the wavelength of the main spectral sensitivity field of a cyanogen image formation layer, and it exposes with the minimum light exposure of sensitive material from which the red light concentration of the main cyanogen image after a development turns into the minimum concentration.

[0057] It is desirable that the silver halide emulsion which has the spectral sensitivity which has an intersection contains any of an emulsion which have a spectral sensitivity wavelength field which is mutually different in this invention, respectively in the above-mentioned yellow, a Magenta, and a cyanogen image formation nature silver halide emulsion layer.

[0058] Suppose that the silver halide emulsion which contains the silver halide emulsion which contains the silver halide emulsion contained in a yellow image formation layer among the silver halide emulsions which have the above-mentioned mutually different spectral sensitivity in Y emulsion and a Magenta image formation layer in M emulsion and a cyanogen image formation layer is called C emulsion in this specification so that it can explain simple. Moreover, suppose that yellow, a Magenta, and the silver halide emulsion that has the spectral sensitivity in which any of an emulsion which have a spectral sensitivity wavelength field mutually different, respectively contained in a cyanogen image formation nature silver halide emulsion layer have an intersection are called P emulsion.

[0059] In this invention, P emulsion has the spectral sensitivity which has the spectral sensitivity field and intersection of Y emulsion, and has further the spectral sensitivity which has the spectral sensitivity field of M emulsion, the spectral sensitivity field of partial sensibility and C emulsion which has an intersection, and an intersection.

[0060] The range of the ratio of the sensibility of Y emulsion when exposing on the wavelength of either of the spectral sensitivity fields of Y emulsion and P emulsion is 1/10 preferably. [10-10] The range of the ratio of the sensibility of M emulsion when exposing on the wavelength of either of the

spectral sensitivity fields of M emulsion similarly and P emulsion is 1/10 preferably. [10-10] The range of the ratio of the sensibility of C emulsion when exposing on the wavelength of either of the spectral sensitivity fields of C emulsion similarly and P emulsion is 1/10 preferably. [10-10] [0061] In one desirable example in this invention, a yellow image formation layer contains a blue sensitivity silver halide emulsion, a Magenta image formation layer contains a green sensibility silver halide emulsion layer, and the cyanogen image formation layer contains the red sensitivity silver halide emulsion. Furthermore, the silver halide emulsion which has photosensitivity also to any of blue glow, green light, and red light is mixed by the above-mentioned yellow image formation nature emulsion layer.

[0062] The silver halide emulsion which has photosensitivity also to any of blue glow, green light, and red light is mixed also like the above-mentioned Magenta image formation nature emulsion layer

and the cyanogen image formation nature emulsion layer.

[0063] In one another desirable example, a yellow image formation layer contains a green sensibility silver halide emulsion, a Magenta image formation layer contains a red sensitivity silver halide emulsion layer, and the cyanogen image formation layer contains the infrared photosensitivity silver halide emulsion. Furthermore, the silver halide emulsion which has photosensitivity also to any of green light, red light, and infrared light is mixed by the above-mentioned yellow image formation nature emulsion layer. Also like the above-mentioned Magenta image formation nature emulsion layer and the cyanogen image formation nature emulsion layer, also to any of green light, red light, and infrared light, it has photosensitivity and silver halide emulsion image mixing is carried out. [0064] Furthermore, in one another desirable example, a yellow image formation layer contains a blue sensitivity silver halide emulsion, a Magenta image formation layer contains a marginal sensibility silver halide emulsion layer, and the cyanogen image formation layer contains the red sensitivity silver halide emulsion. Furthermore, the silver halide emulsion which has photosensitivity also to any of blue glow, green light, and red light is mixed by this yellow image formation layer and the cyanogen image plasticity layer.

[0065] The color sensitivity of Y emulsion, M emulsion, and C emulsion other than the above combination can be chosen freely, and any combination can be taken if color sensitivity differs mutually. what is necessary is for a yellow layer, a Magenta layer, and a cyanogen layer to boil P emulsion further at least, and just to contain it

[0066] The silver halide emulsion (P emulsion) which has each spectral sensitivity of the yellow of this invention, a Magenta, and a cyanogen image formation nature silver halide emulsion and the spectral sensitivity which has an intersection is realizable with selection of spectral sensitization coloring matter. For example, the emulsion which has sensibility in all to blue glow, green light, and red light is producible by using together for example, blue sensitivity sensitizing dye, green sensibility sensitizing dye, and red sensitivity sensitizing dye.

[0067] In one embodiment with desirable this invention, as for 0.1 micrometers - 0.6 micrometers and a green sensitive layer emulsion, 0.15 micrometers - 0.8 micrometers and a blue sensitivity emulsion can be preferably used for the particle size of a silver halide for a red sensitive layer emulsion by the range of 0.3-1.2 micrometers.

[0068] Although especially a limit does not have the particle size of said P emulsion concerning this invention, it is desirable that it is the mean particle diameter of the ratio of 0.4-3.0 to the greatest desirable mean particle diameter of Y emulsion, M emulsion, and the C emulsions. Furthermore, it is desirable preferably that it is the ratio of 0.7-2.0.

[0069] Fogging processing in the internal latent-image mold direct positive image formation preferably used for this invention can be performed using the compound, i.e., the fogging agent, which gives complete exposure or generates a fogging nucleus.

[0070] Complete exposure is performed by carrying out homogeneity exposure extensively, after being immersed in a developer or other water solutions or carrying out humidity of the sensitive material which carried out image exposure. As the light source used here, as long as it has the light of the sensitization wavelength field of the above-mentioned photosensitive material, what kind of the light source is sufficient, and short-time reliance ****** can also do high illuminance light like flash plate light, and a taper may be applied for a long time. Moreover, the time amount of complete exposure is broadly changeable with the class of the above-mentioned photosensitive material,

development conditions, and light source to be used etc. so that the best positive image may finally be obtained. Moreover, as for the light exposure of complete exposure, in combination with sensitive material, it is most desirable to give the light exposure of a certain regular range. Usually, when light exposure is given too much, there is an inclination for a lifting and image quality to deteriorate a rise and desensitization of the minimum concentration.

[0071] Next, the fogging agent preferably used for this invention is described.

[0072] A developer or the processing liquid before a development may be made to contain among configuration layers other than the base material of photosensitive material (for the inside of a silver halide emulsion layer to be desirable also especially in it) that the compound of a class extensive as a fogging agent used in this invention can be used, and this fogging agent should just exist at the time of a development. Moreover, when it can change broadly according to the purpose and adds in a silver halide emulsion layer as a desirable addition, the 1-1,500mg per one mol of silver halides of the amount used is 10-1,000mg preferably. Moreover, 0.01-5g /of desirable additions when adding in processing liquid, such as a developer, is [1,] 0.05-1g/l. especially preferably.

[0073] as the fogging agent used for this invention -- for example, a U.S. Pat. No. 2,563,785 number -- said -- the hydrazines indicated by No. 2,588,982, the hydrazide indicated by the U.S. Pat. No. 3,227,552 number, or a hydrazine compound; U.S. Pat. No. 3,615,615 number -- said -- No. 3,718,479 -- said -- No. 3,719,494 -- said -- No. 3,734,738 and 4th class nitrogen salt compound [of this heterocycle indicated by No. 3,759,901]; -- the compound which has an adsorption radical to the **** silver halide front face of acyl hydrazino phenylthioureas given in a U.S. Pat. No. 4,030,925 number further is mentioned. Moreover, these fogging agents can also be combined and used. For example, using the fogging agent of a non-adsorbing mold together with the fogging agent of an adsorption mold is indicated by above-mentioned RD15162, and this concomitant use technique is effective in it also in this invention.

[0074] As a fogging agent used for this invention, both an adsorption mold and a non-adsorbing mold can be used and they can also be used together.

[0075] If the example of a useful fogging agent is shown, hydrazine hydrochloride, 4-methylphenyl hydrazine hydrochloride, 1-acetyl-2-phenylhydrazine, a 1-formyl-2-(4-methylphenyl) hydrazine, 1-methylsulfonyl-2-phenylhydrazine, a 1-methylsulfonyl-2-(3-phenyl sulfonamide phenyl) hydrazine, Hydrazine compound;3-(2-formyl ethyl)-2-methyl benzothiazolium star's pictures, such as 1-benzoyl-2-phenylhydrazine and formaldehyde phenylhydrazine, A 3-(2-acetyl ethyl)-2-benzyl-5-phenylbenzo oxazolium star's picture, A 3-(2-acetyl ethyl)-2-benzyl benzoSERENAZORIUMU star's picture, 2-methyl-3-[3-(phenyl hydrazino) propyl] benzothiazolium star's picture, 1, 2-dihydro - 3-methyl-4-phenyl [2 and 1-pyrid b] benzoSERENAZORIUMU star's picture, A 4 and 4'-ethylene screw the N-permutation 4th, such as the 1 and 2-dihydro-3-methyl [2 and 1-pyrid b] benzothiazolium star's picture, -- class cyclo ammonium salt;5-(3-ethyl-2-benzothiazolinylidene)-3-[4-(2-formyl hydrazino) phenyl] rhodanine -- 1, 3-bis[4-(2-formyl hydrazino) phenyl] thiourea, 7-(3-ethoxy thiocarbonyl amino benzamide)-9-methyl-10-propargyl - 1, 2, 3, 4-RATORAHIDORO acridinium trifluoromethane sulfonate, 1-formyl-2-[4-{3-(2-methoxypheny) ureido} phenyl] hydrazine etc. is mentioned.

[0076] this invention — setting — in addition to this — for example, a research disclosure magazine — No.22534 (January, 1983) — the 4th class salt heterocyclic compound and hydrazine system compound which are indicated by 50-54 pages, the same magazine, No.15162 (November, 1976) 76-77 page, and same magazine No.23510 (November, 1983) 346-352 page can be used. The nucleating agent indicated by the following official report in this invention can use it preferably. It is the hydrazine system compound expressed with the general formula (N-II) of a 60-65-page publication of the 4th class heterocyclic compound and JP,3-95546,A which are expressed with the general formula (N-I) of a 510-514-page publication of JP,3-155543,A.

[0077] The desirable concrete example of a compound is especially given to below. [0078] (F-1) 7- (3-cyclohexyl METOKISHICHIO carbonylamino benzamide)-10-propargyl - 1, 2, 3, 4-tetrahydro acridinium trifluoromethane SUHONATO (F-2) 6-(3-ethoxy thiocarbonyl amino benzamide)-1-propargyl -2, 3-trimethylene quinolinium trifluoromethane sulfonate (F-3) 6-ethoxy thiocarbonyl amino-2-methyl-1-propargyl quinolinium trifluoromethane sulfonate (F-4) 7-{3-(5-

mercapto tetrazole-1-IRU) benzamide}-10-propargyl - 1, 2, 3, 4-tetrahydro acridinium pel KURORATO 1-formyl-2-{4-{3-{3-{3-(F-6) (5-mercapto tetrazole-1-IRU) phenyl} ureido} -- a bends sulfone NAMIDO} phenyl} hydrazine (F-7) 1-formyl-2-{4-{3-{5-mercapto tetrazole-1-IRU} benzenesulfonamide} phenyl} hydrazine 7- (F-8) (3-ethoxy thiocarbonyl amino benzamide)-9methyl-10-propargyl - 1, 2, 3, 4-tetrahydro acridinium trifluoromethane sulfonate (F-9) 2-{4-{3-{3-{3-{5-{3-{2-chloro-5- (1-dodecyloxy carbonyl ethoxycarbonyl) Phenylcarbamoyl}-4-hydroxy-1naphthyl thio} tetrazole-1-IRU} phenyl} In ureido} benzenesulfonamide} phenyl}-1-formyl hydrazine this invention It is desirable to contain a silver halide particle in the nonphotosensitivity layer outside the image formation layer which exists in the distance from a base material most among image formation layers. For the silver halide particle used here, mean particle diameter is 0.02-0.3 micrometers. A thing can use it preferably. The so-called silver halide particle of the mono dispersion nature to which particle size was [what has large distribution] equal is sufficient as distribution of particle size. Although the halogen presentation of a silver halide does not have a limit and anythings can be used, a silver bromide, silver chloride silver chlorobromide, salt silver iodide, iodine silver bromide, salt iodine silver bromide, etc. can be used, for example. This silver halide particle does not contribute to image formation. Therefore, photosensitivity may be low in it being high, or any are sufficient as it.

[0079] The photosensitive material which has a silver halide emulsion layer concerning this invention forms a direct positive image by exposing completely or carrying out a development to the bottom of existence of a fogging agent after image exposure.

[0080] As a developer which can be used in the developer used for the development of the photosensitive material concerning this invention, the mixture, such as the usual silver halide developer, for example, the polyhydroxy benzens like hydroquinone, aminophenols, 3-pyrazolidone, an ascorbic acid and its derivative, reductones, and phenylenediamines, is contained. Specifically Hydroquinone, an aminophenol, N-methylamino phenol, 1-phenyl-3-pyrazolidone, the 1-phenyl -4, 4-dimethyl-3-pyrazolidone, 1-phenyl-4-methyl-4-hydroxymethyl-3-pyrazolidone, Ascorbic-acid, N, and N-diethyl-p-phenylene diamine, diethylamino-ortho toluidine, A 4-amino-3-methyl-N-ethyl-N-(beta-methanesulfon amide ethyl) aniline, A 4-amino-3-methyl-N-(beta-hydroxyethyl) aniline, a 4-amino-3-methyl-N-ethyl-N-(gamma-hydroxypropyl) aniline, etc. are mentioned. These developers are beforehand included in an emulsion and can be made to act on a silver halide during high pH water-solution immersion. [0081] The well-known additive for photographs can be used for the silver halide photosensitive material in this invention.

[0082] The compound of a publication is mentioned to RD17643 and RD18716 which were shown below as a well-known additive for photographs.

** ** Agent RD17643 RD18716 A page A classification A page Classification Chemical sensitizer 23 III 648 Upper right Sensitizing dye 23 IV 648 Upper right Accelerator 29 XXI 648 Upper right Fogging inhibitor 24 VI 649 Lower right ** Law Agent A **** color contamination inhibitor 25 VII 650 Left-right Image stabilizer 25VII Ultraviolet ray absorbent 25-26 VII 649 right - 650 left Increase of filter color ** ** White Agent 24 V ** -izing Agent 26 X 651 right Spreading assistant 26-27 XI 650 right Surfactant 26 - 27XI 650 right Good ** Agent 27 XII 650 right Slide agent ** A ** static inhibitor ** ** mat agent 28 XVI 650 right Binder 29 The pigmentation coupler which performs the oxidant and coupling reaction of a color development chief remedy, and forms coloring matter can be used for the emulsion layer of the sensitive material concerning IX651 right this invention. As for this pigmentation coupler, it is common to be chosen so that the coloring matter which absorbs the sensitization spectral light of an emulsion layer to each emulsion layer may be formed, a Magenta pigmentation coupler is used for a green sensibility emulsion layer, and a cyanogen pigmentation coupler is used for a red sensitivity emulsion layer for a yellow pigmentation coupler at a blue sensitivity emulsion layer. However, silver halide color photography sensitive material may be made depending on different how from the above-mentioned combination according to the purpose to use.

[0084]

[Example]

Corona discharge was performed to front flesh-side both sides of the stencil paper of example 1 rice basis-weight 80 g/m2, the resin enveloping layer with a thickness of 27 micrometers it is thin from the high density polyethylene which extrudes in the front face and contains the anatase mold titanium dioxide of 15% of concentration with a coating method was formed, and in the rear face, with the co-extrusion coating method, the polyethylene resin enveloping layer of vertical two-layer structure was formed, and the base material was obtained.

[0085] On the obtained base material, each class of a configuration of being shown below was painted on the polyethylene layer side containing titanium oxide, the flesh-side surface layer was painted on the rear-face side, and multilayer silver halide color photography sensitive material was

produced.

[0086] (Preparation of emulsion EM-1) Controlling the water solution containing ossein gelatin at 40 degrees C, the water solution containing ammonia and a silver nitrate and the water solution containing a potassium bromide and a sodium chloride (it is KBr:NaCl=95:5 at a mole ratio) were added to coincidence with the control double jet process, and the cube silver chlorobromide core emulsion with a particle size of 0.30 micrometers was obtained. At that time, pH and pAg were controlled so that a cube was obtained as particle shape. The water solution which contains ammonia and a silver nitrate in the obtained core emulsion further, and the water solution containing a potassium bromide and a sodium chloride (it is KBr:NaCl=40:60 at a mole ratio) were added to coincidence with the control double jet process, and it formed with shell until it became the mean particle diameter of 0.42 micrometers. At that time, pH and pAg were controlled so that a cube was obtained as particle shape.

[0087] Gelatin was added and emulsion EM-1 was obtained, after rinsing and removing a water-soluble salt. The size of this distribution of emulsion EM-1 was 8%.

[0088] (Preparation of emulsion EM-2) Controlling the water solution containing ossein gelatin at 40 degrees C, the water solution containing ammonia and a silver nitrate and the water solution containing a potassium bromide and a sodium chloride (it is KBr:NaCl=95:5 at a mole ratio) were added to coincidence with the control double jet process, and the cube silver chlorobromide core emulsion with a particle size of 0.18 micrometers was obtained. At that time, pH and pAg were controlled so that a cube was obtained as particle shape. The water solution which contains ammonia and a silver nitrate in the obtained core emulsion further, and the water solution containing a potassium bromide and a sodium chloride (it is KBr:NaCl=40:60 at a mole ratio) were added to coincidence with the control double jet process, and it formed with shell until it became the mean particle diameter of 0.25 micrometers. At that time, pH and pAg were controlled so that a cube was obtained as particle shape.

[0089] Gelatin was added and emulsion EM-2 were obtained, after rinsing and removing a water-soluble salt. The size of this distribution of emulsion EM-2 was 8%.

[0090] (Production of blue sensitivity emulsion EM-B) Sensitizing dye S-1 was added to EM-1, after the color sensitizing, T-1 [600mg / per one mol of silver] was added, and blue sensitivity emulsion EM-B was produced.

[0091] (Production of green sensibility emulsion EM-G) The color sensitizing of the sensitizing dye S-2 was added and carried out to EM-2, and also green sensibility emulsion EM-G was produced like the blue sensitivity emulsion.

[0092] (Production of red sensitivity emulsion EM-R) The color sensitizing of sensitizing dye S-3 and S-4 was added and carried out to EM-2, and also red sensitivity emulsion EM-R was produced like the blue sensitivity emulsion.

[0093] (Production of ***** emulsion EM-P) The color sensitizing of sensitizing dye S-1, S-2, S-3, and S-4 was added and carried out to EM-1, and also ***** emulsion EM-P was produced like the blue sensitivity emulsion.

[0094] T-1: 4-hydroxy-6-methyl - 1, 3, 3a, 7-TETORAZA indene [0095] [Formula 3]

$$S-1$$

$$C\ell$$

$$C(H_2)_3SO_3 \xrightarrow{\Theta} CH_2COOH$$

$$S-2$$

$$CH=C-CH=C$$

$$CH_2)_3SO_3 \xrightarrow{\Theta} (CH_2)_3SO_3Na$$

$$\begin{array}{c|c} S - 3 \\ \hline \\ C\ell \end{array} \begin{array}{c} S \\ \hline \\ CH_2)_3S0_3 \end{array} \begin{array}{c} C_2H_5 \\ \hline \\ CH_2)_3S0_3Na \end{array} \begin{array}{c} C\ell \\ \hline \\ CH_2)_3S0_3Na \end{array}$$

S - 4
$$\begin{array}{c} S - 4 \\ & \\ & \\ CH_{2})_{3}S0_{3} \\ & \\ & \\ CH_{2})_{3}S0_{3}H \end{array}$$

[0096] A4 was created from the color photography sensitive material A1 which consists of the following configuration using above-mentioned EM-B, EM-G, and EM-R. The 10th layer was applied to the rear face with the configuration of the following the 11th layer from the 1st layer on the front face of the paper base material created above. In addition, H-1 and H-2 were used as a hardening agent, using SA-1 and SA-2 as a spreading assistant. The sample A1 from which the addition of a hardening agent is adjusted here and a degree of swelling becomes the following value - A4 were obtained.

[0097] SA-1:sulfo succinic acid di(2-ethylhexyl) ester - sodium SA-2:sulfo succinic acid JI (2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, and 5-octafluoropentyl) ester sodium H-1:2 and 4-dichloro-6-hydroxy-s-triazine sodium H-2:tetrakis (vinyl sulfonyl methyl) methane Layer Style ** Spreading adhesion volume (g/m2) The 10th layer Gelatin 0.78 (ultraviolet absorption layer) Ultraviolet ray absorbent (UV-1) 0.065 An ultraviolet ray absorbent (UV-2) 0.120 An ultraviolet ray absorbent (UV-3) 0.160 An oil color 1 0.5x10-3 An oil color 2 0.5x10-3 A solvent (SO-2) 0.1 Silica mat agent The 0.03 9th layer Gelatin A 1.43 (blue sensitive layer) Blue sensitivity emulsion EM-B (spreading silver content) 0.5 yellow coupler (YC-1) 0.82 Stain inhibitor (AS-2) 0.025 Solvent (SO-1) 0.82 Inhibitor (ST-1, ST-2, T-1) The 8th layer Gelatin A 0.54 (interlayer) Color mixture inhibitor (AS-1, AS-3, AS-4 equivalence) 0.055 [] solvent (SO-2) 0.072 Anti-irradiation pigment (AI-3) 0.03 -- the 7th layer Gelatin A 0.42 (yellow yellow colloidal silver 0.03 colloidal silver layer) Color mixture inhibitor (AS-1, AS-3, AS-4 equivalence)

0.04 A solvent (SO-2) 0.049 A polyvinyl pyrrolidone (PVP) The 0.047 6th layer Gelatin A 0.54 (interlayer) A color mixture inhibitor (AS-1, AS-3, AS-4 equivalence) 0.055 the solvent (SO-2) 0.072 5th layer Gelatin A1.43 (green sensitive layer) Green sensibility emulsion EM-G (spreading silver content) 0.50 Magenta coupler (MC-1) 0.25 Yellow coupler (YC-2) 0.06 stain inhibitor (AS-2) 0.019 Solvent (SO-1) 0.31 Inhibitor (ST-1, ST-2, T-1)

The 4th layer Gelatin A 0.75 (interlayer) A color mixture inhibitor (AS-1, AS-3, AS-4 equivalence) 0.055 A solvent (SO-2) 0.072 anti-irradiation pigment (AI-1) 0.03 The anti-irradiation pigment (A.I. Artificial Intelligence-2) 0.03 3rd layer Gelatin A 1.38 (red sensitive layer) Red sensitivity emulsion EM-R (spreading silver content) 0.30 Cyan coupler (CC-2) 0.44 Solvent (SO-1) 0.31 Stain inhibitor (AS-2) 0.015 inhibitors (ST-1, ST-2, T-1)

The 2nd layer Gelatin A 0.54 (interlayer) A color mixture inhibitor (AS-1, AS-3, AS-4 equivalence) 0.055 A solvent (SO-2) The 0.072 1st layer Gelatin A 0.54 (HC layer) Black colloidal silver 0.08 Polyvinyl pyrrolidone (PVP) The 0.03 11th layer gelatin 6.00 (flesh-side surface layer) Silica mat agent A 0.65 spreading silver content is based on silver conversion. [0098]

[0099] B4 was created from the color photography sensitive material B1 which consists of the following configuration using above-mentioned EM-B, EM-G, EM-R, and EM-P. The 10th layer was applied to the rear face with the configuration of the following the 11th layer from the 1st layer on the front face of the paper base material created above. In addition, H-1 and H-2 were used as a hardening agent, using SA-1 and SA-2 as a spreading assistant. The sample A1 from which the addition of a hardening agent is adjusted here and a degree of swelling becomes the following value

- A4 were obtained.

[0100]

Layer Style ** Spreading adhesion volume (g/m2)

The 10th layer Gelatin 0.78 (ultraviolet absorption layer) Ultraviolet ray absorbent (UV-1) 0.065 An ultraviolet ray absorbent (UV-2) 0.120 An ultraviolet ray absorbent (UV-3) 0.160 An oil color 1 0.5x10-3 An oil color 2 0.5x10-3 A solvent (SO-2) 0.1 Silica mat agent The 0.03 9th layer Gelatin A 1.43 (blue sensitive layer) Blue sensitivity emulsion EM-B (spreading silver content) 0.4 ****** emulsion EM-P (spreading silver content) 0.10 A yellow coupler (YC-1) 0.82 Stain inhibitor (AS-2) 0.025 Solvent 0.82 (SO-1) Inhibitor (ST-1, ST-2, T-1)

The 8th layer Gelatin A 0.54 (interlayer) Color mixture inhibitor (AS-1, AS-3, AS-4 equivalence) 0.055 [] solvent (SO-2) 0.072 an anti-irradiation pigment (AI-3) -- 0.03 -- the 7th layer Gelatin A 0.42 (yellow yellow colloidal silver 0.03 colloidal silver layer) Color mixture inhibitor (AS-1, AS-3, AS-4 equivalence)

0.04 Solvent (SO-2) 0.049 Polyvinyl Pyrrolidone (PVP) 0.047 6th Layer Gelatin A 0.54 (Interlayer) Color Mixture Inhibitor (AS-1, AS-3, AS-4 Equivalence)

0.055 A solvent (SO-2) The 0.072 5th layer Gelatin A 1.43 (green sensitive layer) Green sensibility emulsion EM-G (spreading silver content) 0.40 ***** emulsion EM-P (spreading silver content) 0.10 A Magenta coupler (MC-1) 0.25 Yellow coupler (YC-2) 0.06 Stain inhibitor (AS-2) 0.019 Solvent (SO-1) 0.31 Inhibitor (ST-1, ST-2, T-1)

The 4th layer Gelatin A 0.75 (interlayer) Color mixture inhibitor (AS-1, AS-3, AS-4 equivalence) 0.055 A solvent (SO-2) 0.072 anti-irradiation pigment (AI-1) 0.03 The anti-irradiation pigment (A.I. Artificial Intelligence-2) 0.03 3rd layer Gelatin A 1.38 (red sensitive layer) Red sensitivity emulsion EM-R (spreading silver content) 0.24 ****** emulsion EM-P (spreading silver content) 0.06 A cyan coupler (CC-2) 0.44 Solvent (SO-1) 0.31 Stain inhibitor (AS-2) 0.015 Inhibitor (ST-1, ST-2, T-1) The 2nd layer Gelatin A 0.54 (interlayer) Color mixture inhibitor (AS-1, AS-3, AS-4 equivalence) 0.055 A solvent (SO-2) The 0.072 1st layer Gelatin A 0.54 (HC layer) Black colloidal silver 0.08 Polyvinyl pyrrolidone (PVP) The 0.03 11th layer Gelatin 6.00 (flesh-side surface layer) Silica mat agent A 0.65 spreading silver content is based on silver conversion.

[0101] In addition, the material added in the layer is shown below.

[0102] SO-1:trioctylphosphate SO-2: -- dioctyl phthalate AS-1:2 and 4-G t-octyl hydroquinone AS-2:2, 4-G t-butyl hydroquinone AS-4, AS-3, AI-1, AI-2, and AI-3ST-1:1-(3-acetamide phenyl)- a 5-mercapto tetrazole ST-2:N-benzyladenine [0103]

[Formula 5]

 $U\ V\ -\ 1$

$$\begin{array}{c|c}
& OH \\
& C_5H_{11}(t)
\end{array}$$

UV-2

$$\begin{array}{c|c}
N & OH \\
C_4H_9(t)
\end{array}$$

UV-3

[0104] [Formula 6]

Y C
$$-1$$

OCH₃

OCH₃

NHCOCHCH₂SO₂C₁ 2H₂₅

CH₃

V C -2

CH₃

CH₃

COOCH₃

Y C -2

CH₃

CH₃

COOCH₂

CH₃

COOCH₂

CH₃

COOCH₂

CH₃

COOCH₂

CH₁

CH₁

CH₃

COOCH₂

CH₁

CH₁

CH₁

CH₁

CH₂

CH₃

CH₃

COOCH₂

COOCH₃

COOCH₂

COOCH₂

COOCH₃

COOCH₂

COOCH₂

COOCH₃

COOCH₂

COOCH₃

COOCH₂

COOCH₂

COOCH₃

COOCH₂

COOCH₃

COOCH₂

COOCH₂

COOCH₃

COOCH₂

COOCH₃

COOCH₂

COOCH₃

COOCH₂

COOCH₃

COOCH₂

COOCH₃

COOCH₂

COOCH₃

COOCH₃

COOCH₂

COOCH₃

COOCH₃

COOCH₂

COOCH₃

COOC

$$(CH_3)_3C \xrightarrow{\qquad \qquad N \qquad \qquad$$

$$\begin{array}{c|c} C & C & -1 \\ & & C_5 H_{11}(t) \\ \hline \\ CH_3 & C_\ell \\ \end{array}$$
 NHCOCHO
$$\begin{array}{c} C_5 H_{11}(t) \\ C_2 H_5 \\ \end{array}$$

C C - 2 OH NHCOC₃F₇ (t)C₅H₁₁(t) OCHCONH C
$$\ell$$

[0105] [Formula 7]

A I - 1

A I - 2

A I - 3

[0106] Samples C1-C4 were created like the sample A1 created above - A4. By samples C1-C4, the sample was completely created like A1 - A4 except having used said F-8 and F-9 for the 3rd layer red sensitive layer, the 5th layer green sensitive layer, and the 9th layer blue sensitive layer ten to 2% of the weight ten to 3% of the weight to the silver halide, respectively as a nucleating agent. [0107] The samples E1-E4 as well as [still / completely] samples D1-D4 were created. By samples E1-E4, cube chloride emulsion with a mean particle diameter of 0.20 micrometers was created like D1-D4 to the 10th layer 0.05g (silver conversion) except having added so that it might be attached and might become an amount.

[0108] Samples D1-D4 were created like the sample B1 created above - B4. By samples D1-D4, the sample was completely created like B1 - B4 except having used said F-8 and F-9 for the 3rd layer red sensitive layer, the 5th layer green sensitive layer, and the 9th layer blue sensitive layer ten to 2% of the weight ten to 3% of the weight to the silver halide, respectively as a nucleating agent. [0109] To each sample of the samples A1-E4 obtained above, the black print and the cyanogen version were stuck among halftone dot original manuscripts, and it exposed on the following exposure conditions -1. Subsequently, it exposed on the exposure conditions -2 which are made to stick a black print and a magenta separation and are shown below. Furthermore, the black print and the yellow version were stuck in the sample, and it exposed on the exposure conditions -3 shown below.

[0110] (Exposure conditions -1) When exposing [each sensitive material] the through white light for a red filter (RATTEN No.26) and an ND filter, ND filter concentration is adjusted, and it exposes for 0.5 seconds with the minimum light exposure from which the red light concentration after development serves as min.

[0111] (Exposure conditions -2) When exposing [each sensitive material] the through white light for a green filter (RATTEN No.58) and an ND filter, ND filter concentration is adjusted, and it exposes for 0.5 seconds with the minimum light exposure from which the green light concentration after development serves as min.

[0112] (Exposure conditions -3) When exposing [each sensitive material] the through white light for a blue filter (RATTENNo.47B) and an ND filter, ND filter concentration is adjusted, and it exposes for 0.5 seconds with the minimum light exposure from which the blue glow concentration after development serves as min.

[0113] A part of each sample which carried out the above-mentioned exposure processed on the following processing conditions -1. However, although exposed by a sample A1 - A4 and a sample B1 - B4 fogging, while it had been immersed in the developer, thickness was completely exposed by homogeneity on the sensitive-material front face through the developer which is 3mm. Processing was performed while it had been immersed in the time amount developer, without [instead] exposing at all by fogging samples C1-C4 and samples D1-D4.

[0114] A part of each remaining samples which carried out the above-mentioned exposure processed on the processing conditions -2 according to the processing conditions -1. However, on the processing conditions -2, the temperature of a developer was low 2 degrees C, and it completely processed like the processing conditions -1 except having adjusted pH of color development liquid to 9.15.

[0115]

The processing conditions -1 Temperature Time amount Immersion (developer) 37 degrees C 12 seconds Fogging exposure - 12 seconds (A1 - A4, B1-B4:1 lux) (C1-C4, D1-D4: Don't irradiate) development 37 degrees C 95 seconds Bleaching fixing 35 degrees C 45-second stabilizing treatment 25-30 degrees C 90 seconds Desiccation 60-85 degrees C 40-second processing liquid presentation (color development liquid)

Benzyl alcohol 15.0ml The 2nd cerium of a sulfuric acid 0.015g Ethylene glycol 8.0ml Potassium sulfite 2.5g Potassium bromide 0.6g Sodium chloride 0.2g Potassium carbonate 25.0g T-1 0.1g Hydroxylamine sulfate 5.0g Diethylenetriamine pentaacetic acid sodium 2.0g 4-amino-N-ethyl-N-(beta-hydroxyethyl) 4.5g Aniline sulfate 1.0g (4 and 4'-diaminostilbene disulfonic acid derivative) of fluorescent brighteners Potassium hydroxide 2.0g Diethylene glycol 15.0ml water is added, the whole quantity is made into 11., and pH is adjusted to 10.15.

(Bleach fix bath)

The second iron ammonium of a diethylenetriamine pentaacetic acid 90.0g Diethylenetriamine pentaacetic acid 3.0g Ammonium thiosulfate (70% water solution) 180ml Ammonium sulfite (40% water solution) 27.5ml 3-mercapto - 1, 2, 4-triazole 0.15g potassium carbonate or a glacial acetic acid adjusts pH to 7.1, water is added, and the whole quantity is made into 11. [0117]

(Stabilizer)

o-phenylphenol 0.3g Potassium sulfite (50% water solution) 12ml Ethylene glycol 10g The 1-hydroxy ethylidene -1, 1-diphosphonic acid 2.5g Bismuth chloride 0.2g zinc-sulfate 7 monohydrate 0.7g Ammonium hydroxide (28% water solution) 2.0g Polyvinyl pyrrolidone (K-17) 0.2g 2.0g (4 and 4'-diaminostilbene disulfonic acid derivative) water of fluorescent brighteners is added, the whole quantity is made into 11., and ammonium hydroxide or a sulfuric acid adjusts pH to 7.5. In addition, stabilizing treatment was made into the counterflow method of 2 tub configurations. [0118] The rate of halftone dot surface ratio of the manuscript film of each color of Y, M, and C measured the halftone dot area of the part which is 50% with the dot meter from the chart developed and obtained. The obtained result is shown in Table 1.

[Table 1]

試料No.	膨潤度	処理条件-1	処理条件-2
A1(比 較)	113	60%	51%
A2(比 較)	136	60%	51%
A3(比 較)	155	61%	53%
A4(比 較)	169	60%	50%
B1(比 較)	114	61%	48%
B2(本発明)	137	60%	57%
B3(本発明)	154	61%	58%
B4(比 較)	170	59%	49%
C1(比 較)	113	60%	52%
C2(比 較)	136	61%	51%
C3(比 較)	155	60%	51%
C4(比 較)	168	59%	49%
D1(比 較)	114	60%	45%
D2(本発明)	138	61%	58%
D3(本発明)	155	60%	57%
D4(比 較)	171	61%	46%
E1(比 較)	114	60%	45%
E2(本発明)	138	61%	59%
E3(本発明)	155	60%	59%
E4(比 較)	172	61%	46%

[0120] From the above result, the sample of this invention is understood that the repeatability of a halftone dot been hard to be influenced and is stable, even when processing fluctuation arises.
[0121]

[Effect of the Invention] By the configuration of the invention in this application, also when processing fluctuation arose, the sensitive material which cannot receive effect in the repeatability of a halftone dot easily was able to be obtained.

[Translation done.]

(2)

特開平7-43870

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主としてイエロー画像を形成する層、主としてマゼンタ画像を形成する層および主としてシアン画像を形成する層を有し、該3層のうち任意の2層を第1、第2の層と設定したときに、第1の層の主たる分光感度域で、第1の層の画像微度が最小濃度+0.2を与える露光量の1/10~10倍となる露光量で露光し現像したとき、第2の層の画像の濃度が、当該露光をしないときの現像後の濃度よりも小である組み合わせを少なくとも1つ有し、前記画像形成層を有する側の親水性コロイ 10ド層の膨潤度が120~160%であることを特徴とするポジ型ハロゲン化銀カラー写真感光材料。

1

【請求項2】 画像形成層または画像形成層以外の層の 少なくとも1層に造核剤を含有することを特徴とする請 求項1のポジ型ハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項3】 画像形成層のうち、最も支持体から遠く にある画像形成層よりも外側の非感光性層にハロゲン化 銀粒子を含有する請求項1または2のポジ型ハロゲン化 銀カラー写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、カラー製版・印刷工程において色分解及び網点画像変換して得られる複数の白 黒網点画像から校正用カラー画像(カラープルーフ)を 作製するのに好適なポジ型ハロゲン化銀カラー写真感光 材料に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、カラー製版・印刷の工程において、色分解及び網点画像変換して得られた複数の白黒網点画像からカラープルーフを得る方法としては、フォト 30ポリマーやジアゾ化合物を用いて色画像を形成するオーバーレイ法と、サープリント法が知られている。

【0003】オーバーレイ法は非常に簡単であり、作成コストも安く、4色(減法混色の原色及び黒)のフィルムシートを重ねるだけで校正用として使用できる利点を有しているが、フィルムシートを重ねることによって光沢を生じ、このため印刷物とは異なった質感のものとなる欠点がある。

【0004】サープリント法は、一つの支持体上に着色像を重ね合わせるものであり、この方法としては、光重 40合材料の粘着性を利用してトナー現像によって着色画像を得る方法が米国特許3,582,327号、同3,607,264号及び同3,620,726号で知られている。

【0005】又、感光性の着色シートを用いて支持体に 転写し、露光及び現像により画像を形成した後、この上 に別の着色シートを積層し、同様のプロセスを繰り返す ことによってカラープルーフを作成する方法が特公昭47 -27441号及び特開昭56-501217号により知られている。

【0006】又、感光性の着色シートを用い、対応する 各色分解フィルムを蘇光及び現像して得られた各着色画 50 像を転写して一つの支持体上に形成する方法が特開昭59-97140号で知られている。これらの画像を形成するトナー及び着色シートの着色剤としては、印刷インキと同様の着色材料を使用できる利点があるため、得られたカラ

【0007】しかし、これらの方法は、カラーブルーフを作成する工程で、画像を重ね合わせたり、転写したりしなければならず、操作に時間が掛かり、又、製作コストも高い欠点がある。

ープルーフの色調は印刷物に近似したものとなる。

2 【0008】 このような欠点を解消したものとして、白色支持体を有する銀塩カラー写真感光材料を使用してカラープルーフを作成する方法が特開昭56-113139号、同56-104335号、同62-280746号、同62-280747号、同62-280749号、同62-280750号、同62-280849号等に開示されている。

【0009】この方法においては、色彩原稿から色分解された網点画像に変換された複数枚から成る色分解白黒 網画像を密着焼付け等の方法で逐次一枚のカラーペーパーに焼き付け、発色現像を施し、発色現像により画像様 20 にカプラーから生成した色素で形成されるカラー画像が 校正用画像として用いられる。

【0010】しかしながら、この技術には、色彩画像を印刷物に近似させると文字等の黒色画像の濃度が印刷物に比べ不足し、文字等の黒色画像の濃度を印刷物に近似させようとしてその濃度を高める手段を取ると、印刷物の色彩画像の近似度が悪化し、両者を共に満足させることが難しいという欠点がある。

【0011】この欠点を改良するための技術としてイエロー発色層、マゼンタ発色層、シアン発色層の他に、いずれの層とも分光感度を異にする第4の墨版層を設ける技術が従来知られている。又、特開平2-289846号、同2-183251号等にもこの問題を改良するための技術が開示されている。さらに特開平5-134350号には赤、緑、青全てに感光性を有する乳剤を用いて改良する技術が開示されている。しかし、この技術は処理のpH、処理液の撹拌、ランニング等の処理条件の変動により特にY、M、Cの単色の網点再現性が変動しやすい欠点を有している。

[0012]

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の課題は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料を用いて色分解及び網点画像変換して得られた網点画像情報からカラープルーフを作製する際に、処理条件の変動にたいしても安定な網点再現性を有し、印刷物との画質の近似度が改良されたカラープルーフ用ハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

[0013]

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は下記 構成によって達成された。

【0014】(1) 主としてイエロー画像を形成する

(3)

10

特開平7-43870

3

層、主としてマゼンタ画像を形成する層および主としてシアン画像を形成する層を有し、該3層のうち任意の2層を第1、第2の層と設定したときに、第1の層の主たる分光感度域で、第1の層の画像濃度が最小濃度+0.2を与える露光量の1/10~10倍となる露光量で露光し現像したとき、第2の層の画像の濃度が、当該露光をしないときの現像後の濃度よりも小である組み合わせを少なくとも1つ有し、前記画像形成層を有する側の親水性コロイド層の膨潤度が120~160%であることを特徴とするポジ型ハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0015】(2) 画像形成層または画像形成層以外の層の少なくとも1層に造核剤を含有することを特徴とする請求項1のポジ型ハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0016】(3)画像形成層のうち、最も支持体から遠くにある画像形成層よりも外側の非感光性層にハロゲン化銀粒子を含有する請求項1または2のポジ型ハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0017】以下、本発明について詳述する。

【0018】本発明においては粒子表面が予めカプラされていない内部潜像型ハロゲン化銀乳剤を用い、画像露光後カプリ処理(造核処理)を施し、ついで表面現像を行うか、または画像露光を、カプリ処理をほどこしながら表面現像を行うことにより直接ポジ画像をえることができる。

【0019】上記のカブリ処理は全面露光をあたえることでもよいし、カブリ剤を用いて化学増感的におこなうことでもよいし、また強力な現像液を用いてもよく、更に熱処理によってもよい。なお、前記内部潜像型ハロゲン化銀乳剤粒子を含有する乳剤とはハロゲン化銀粒子の主として内部に感光核を有し、露光によって内部に感光 30 核を有し、露光によって内部に感光 30 核を有し、露光によって大字内部に潜像が形成されるようなハロゲン化銀粒子を含有する乳剤をいう。

【0020】この内部潜像型直接ポジの技術分野においては、種々の技術が知られている。例えば米国特許2,592,250号、同2,466,957号、同2,497,875号、同2,588,982号、同3,761,266号、同3,761,276号、同3,796,577号及び英国特許1,151,363号等に記載されている方法が知ら

(表面現像液A)

臭化カリウム 沃化カリウム れている。

【0021】ポジ画像の形成機構については、必ずしも 明かではないが、例えばフォトグラフィック・サイエン ス・アンド・エンジニアリング (Photographic Science andEngineering) 20巻, 158頁 (1976) には次のよう に記載されている。

【0022】画像の光によってハロゲン化銀結晶粒子内に生じた光電子は粒子内部に選択的に捕獲され、内部潜像が形成される。この内部潜像は伝導帯にある電子に対し有効な捕獲中心として働くので、露光された粒子においては、その後のカブリ現像過程で注入される電子は内部に捕獲され潜像を補力することになる。この場合、潜像は内部にあるので表面現像では現像されない。一方画像路光を受けなかった粒子においては、注入された少なくとも一部の電子は粒子表面に捕獲されて、そこに潜像が形成されるので該粒子は表面現像によって現像される。

[0023] 本発明に用いることのできる予めカブらされていない内部潜像型ハロゲン化銀粒子は、ハロゲン化銀粒子の内部に主として潜像を形成し、感光核の大部分を粒子の内部に有するハロゲン化銀粒子を有する乳剤であって、任意のハロゲン化銀、例えば臭化銀、塩化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、、、埃臭化銀、塩沃臭化銀等が包含される。

[0024]特に好ましくは、塗布銀量が約1~3.5g/㎡の範囲になるように透明な支持体に塗布した試料の一部を約0.1秒から約1秒迄のある定められた時間に亘って光強度スケールに露光し、実質的にハロゲン化銀溶剤を含有しない粒子の表面像のみを現像する下記の表面現像液Aを用いて20℃で4分現像した場合に、同一の乳剤試料の別の一部を同じく露光し、粒子の内部の像を現像する下記の内部現像液Bで20℃で4分間現像した場合に得られる最大濃度の1/5より大きくない最大濃度を示す乳剤である。更に好ましくは、表面現像液Aを用いて得られた最大濃度は内部現像液Bで得られる最大濃度の1/10より大きくないものである。

[0025]

2.5 g
·10.0g
35.0g
1.0g
1000cc
2.0g
90.0g
8.0g
52.5 g
5.0g
0.5g

(4)

特開平7-43870

水を加えて

又、本発明において好ましく用いられる内部潜像型ハロゲン化銀乳剤は、種々の方法で調製されるものが含まれる。例えば米国特許2,592,250号に記載されているコンバージョン型ハロゲン化銀乳剤、又は米国特許3,206,316号、同3,317,322号及び同3,367,778号に記載されている内部化学増感されたハロゲン化銀粒子を有するハロゲン化銀乳剤、又は米国特許3,271,157号、同3,447,927号に記載されている多価金属イオンを内蔵しているハロゲン化銀粒子を有する乳剤、又は米国特許3,761,276号に記載されているドープ剤を含有するハロゲン化銀乳剤、又は特開昭50-8524号、同50-38525号及び同53-2408号等に記載されている積層構造を有する粒子から成るハロゲン化銀乳剤、その他特開昭52-156614号及び同55-127549号に記載されているハロゲン化銀乳剤などである。

【0026】本発明に好ましく用いられる内部潜像型ハロゲン化銀粒子は、任意のハロゲン組成のハロゲン化銀、例えば臭化銀、塩化銀、塩火化銀、塩沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀であればよい。塩化銀を含有している粒子は現像処理性に優れ、迅速処理に適している。

【0027】本発明に用いられるハロゲン化銀粒子の形 状は立方体、八面体、(100)面と(111)面の混合から成る 14面体、(110)面を有する形状、球状、平板状等のいず れであってもよい。平均粒径は0.05~3μmのものが好 ましく使用できる。粒径の分布は粒径、及び晶癖が揃っ た単分散乳剤でもよいし、粒径あるいは晶癖が揃ってい ない乳剤でもよいが、粒径及び晶癖の揃った単分散性ハ ロゲン化銀乳剤であることが好ましい。本発明におい て、単分散性ハロゲン化銀乳剤とは、平均粒径rmを中 心に±20%の粒径範囲内に含まれるハロゲン化銀重量 が、全ハロゲン化銀粒子重量の60%以上であるものをい い、好ましくは70%以上であるものをいい、更に好まし くは80%以上である。ここに、平均粒径 rmは、粒径 rl を有する粒子の頻度niとri³との積ni×ri³が最大と なるときの粒径riと定義する。(有効数字3桁、最小 桁数字は4捨5入する) ここで言う粒径とは、球状のハ ロゲン化銀粒子の場合は、その直径、又、球状以外の形 状の粒子の場合は、その投影像を同面積の円像に換算し た時の直径である。粒径は例えば該粒子を電子顕微鏡で 1万倍~5万倍に拡大して撮影し、そのプリント上の粒 子直径または投影時の面積を実測することによって得る ことができる(測定粒子個数は無差別に1000個以上ある こととする)。

【0028】特に好ましい高度の単分散性乳剤は (粒径標準偏差/平均粒径)×100=分布の広さ(%) により定義した分布の広さが20%以下のものである。こ 6 1000cc

こに平均粒径及び粒径標準偏差は前記定義のriから求めるものとする。

【0029】単分散乳剤は種粒子を含むゼラチン溶液中に、水溶性銀塩溶液と水溶性ハライド溶液をpAg及びpHの制御下ダブルジェット法によって加えることによって得ることができる。添加速度の決定に当たっては、特開昭54-48521号、同58-49938号を参考にできる。更に高度な単分散性乳剤を得る方法としては、特開昭60-122935号に開示されたテトラザインデン化合物の存在下での成長方法が適応できる。

【0030】本発明の感光材料の画像形成層側の膨潤度は次の様にもとめることができる。すなわち特定の面積の感光材料の裏面側の親水性コロイド層を剥離除去する。このときの重量をW0とする。38℃の純水の中に前記試料を2分間浸漬し余分の水分を除去して重量を直ちに測定する。この重量をW1とする。画像形成層側の親水性コロイド層を剥離し重量を測定する。この重量をW2とする。

20 【0031】膨潤度は

((\mathbf{W1-\mathbf{W0}}) / (\mathbf{W0-\mathbf{W2}})) ×100 (%) で求めることができる。

【0032】本発明においては、画像形成層側の親水性 コロイド層の膨潤度が120~160%であり、更に好ましく は120~150%である。

【0033】本発明において、膨潤度が所望の値になるように調整する手段としては、硬膜剤の添加量の調整や硬膜剤の選択、pH等の塗布液条件を選択することでも可能である。また塗布後の感材を加温及び/又は加湿の条件で調整することもできる。

【0034】本発明に好ましく使用できるゼラチン硬化剤の内、活性ハロゲン型とは分子中にゼラチンと反応し得るハロゲン原子を含むものを言い、例えば米国特許2,732,303号、英国特許932,998号、仏国特許1,296,928号、特公昭47-6151号等に記載される化合物が挙げられる。又、活性ビニル型硬化剤とは、分子中にゼラチンと反応し得るビニル基を含むものであり、例えば特公昭49-13563号、特開昭49-73122号、同49-73122号、同51-4463号、同52-21059号、同53-41221号、同53-57257号、米国特許号3,490,911号等に記載される化合物が挙げられる

【0035】以下、本発明に好ましく使用できるゼラチン硬化剤の具体例を示すが、これらに限定されない。

【0036】 (活性ハロゲン型硬化剤)

[0037]

[化1]

(5)

特開平7-43870

7 H·- 1

H-2

H-3

 $\mathrm{H}-\mathrm{4}$

 $\texttt{C} \ell \texttt{C} \texttt{H}_{2} \texttt{C} \texttt{0} \texttt{0} \texttt{C} \texttt{H}_{2} \texttt{C} \texttt{H}_{2} \texttt{0} \texttt{C} \texttt{0} \texttt{C} \texttt{H}_{2} \texttt{C} \ell$

H-5

$$\begin{array}{c|c}
Ce & N & Ce \\
N & N & Ce
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
Ce & Ce
\end{array}$$

[0038] (活性ビニル型硬化剤) [0039] [化2]

(6)

特開平7-43870

H - 6

10

 $CH_2 = CHSO_2CH_2CH_2SO_2CH = CH_2$

H-7

CH₂ = CHSO₂CH₂CHCH₂SO₂CH = CH₂ I OH

8 - H

CH₂ = CHSO₂CH₂CH₂CONHCH₂

CH₂ = CHSO₂CH₂CH₂CONHCH₂

11 - 9

 $CH_2 = CHSO_2CH_2OCH_2SO_2CH = CH_2$

H - 10

$$COCH = CH_{2}$$

$$CH_{2} = CHCO - N - N - COCH = CH_{2}$$

【0040】これらの化合物は、前記特許の他に活性ハ 30 ロゲン型については、特公昭47-33380号、同54-2541号、英国特許932,978号等に、又、活性ビニル型については、特公昭47-24259号、同50-35807号、特開昭49-24435号、同59-18944号、仏国特許1,491,807号等に記載された方法に準じて合成することができる。

【0041】これらの硬化剤の添加量は、使用するゼラチンの種類、物理的特性、写真感光材料の写真特性、処理条件等により異なるが、一般に塗布液中のゼラチンに対して0.05~20重量%の範囲が好ましく、より好ましくは0.1~10重量%である。その際、必要に応じて本発明の効果を損なわない範囲において他の硬化剤と併用することも可能である。

【0042】硬化剤の添加時期としては、ゼラチン膜を 形成するための塗布液を調製する任意の段階でよい。

【0043】本発明の感光材料においては、イエロー画像形成性ハロゲン化銀乳剤層(以後イエロー層と記す場合もある)、マゼンタ画像形成性ハロゲン化銀乳剤層(以後マゼンタ層と記す場合もある)、シアン画像形成性ハロゲン化銀乳剤層(以後シアン層と記す場合もある)の他、黒色画像形成性ハロゲン化銀乳剤層(黒色層 50

と記す場合もある)を有することもできる。

【0044】又、本発明の感光材料において、イエロー層、マゼンタ層及びシアン層はそれぞれ互いに異なる分光感度波長領域を有するハロゲン化銀乳剤を含有している。これは各々の層の分光感度の波長域のいずれかの波長において、他の層の分光感度より少なくとも4倍の感度を示す波長があればよく、好ましくは少なくとも8倍の感度を示す波長があるのが好ましい。

【0045】本発明においては、黒色層は、一つの好ましい実施態様においては、イエロー層、マゼンタ層、シアン層のそれぞれの分光感度波長領域と異なる波長領域にその分光感度を有するようにする事ができる。即ち、具体的な一例を挙げて説明すると、イエロー層は青感性乳剤を、マゼンタ層は緑感性乳剤を、シアン層は赤感性乳剤を、そして黒色層は赤外感光性乳剤をそれぞれ含有する。各層の感光性の組み合わせはもちろんこの例に限定されることなく任意に設定できる。

【0046】更に本発明の別の好ましい実施態様においては黒色層は、イエロー層、マゼンタ層、シアン層のそれぞれの分光感度波長領域と共通の部分を有する分光感度を有している。即ち、具体的な1例を挙げて説明する

(7)

特開平7-43870

11

と、イエロー層は青感性乳剤を、マゼンタ層は緑感性乳剤を、シアン層は赤感性乳剤を含有し、黒色層は青、緑、赤のいずれにも感度を有するハロゲン化銀乳剤を有する。各層の感光性の組み合せはもちろんこの例に限定されることなく任意に設定できる。

【0047】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は支持体上に主としてイエロー画像を形成する層、主としてマゼンタ画像を形成する層及び主としてシアン画像を形成する層を有し、該3層のうち任意の2層を第1、第2の層と設定したときに、第1層の主たる分光感度域 10で、第1の画像濃度が最小濃度+0.2を与える露光量で露光現像したとき、第2の層の画像濃度が、当該露光をしないときの現像後の濃度よりも小である組み合わせを少なくとも一つ有するボジ型ハロゲン化銀感光材料であることが好ましい。

【0048】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は支持体上に主としてイエロー画像を形成する層、主としてマゼンタ画像を形成する層及び主としてシアン画像を形成する層を有し、該3層のうち任意の2層を第1、第2の層と設定したときに、第1層の主たる分光感度域20で、第1の画像濃度が最小濃度+0.2を与える露光量の1/2で露光し現像したときの、第2の層の画像濃度が、当該露光をしないときの現像後の濃度よりも小である組み合せを少なくとも一つ有するポジ型ハロゲシ化銀感光材料であることが好ましい。

【0049】本発明における主としてイエロー画像を形成する層、主としてマゼンタ画像を形成する層、主としてシアン画像を形成する層は互いに異なる分光感度波長領域を有するハロゲン化銀と組み合わされている。これは各々の層の分光感度の波長域のいずれかの波長において、他の層の分光感度より少なくとも4倍の感度を示す波長があるのが好ましい。本発明における主たる分光感度領域とは、この様な互いに異なる分光感度波長領域のことを指すものである。

【0050】説明の為に一つの具体例として第1層を緑感性ハロゲン化銀乳剤を含有する主としてマゼンタ画像を形成する層、第2層を赤感性ハロゲン化銀乳剤を含有する主としてシアン画像を形成する層と設定すると、第1層の主たる感光波長領域の緑色露光で露光量を変化させて露光した場合に、主たるマゼンタ画像の緑色濃度が最小濃度の+0.2の緑色濃度を示す露光量がきまる。その露光量において、第2層の主たるシアン画像の赤色濃度が、当該露光を行わずに現像して得られた第2層の主たるシアン画像赤色濃度に比し、小さいものである。好ましくは濃度で0.05以上の減少幅があるものであり、更に好ましくは0.10以上の減少幅があるものである。下限に付いては特に制限がないが、0.7未満の減少幅のものが好ましい。更に好ましくは0.5未満の減少幅のものが好ましい。更に好ましくは0.5未満の減少幅のものが好ましい。更に好ましくは0.5未満の減少幅のものが好ましい。

12 【0051】第1層及び第2層の画像の濃度の測定方法 は次のようにして行うことができる。

【0052】まず各画像形成層の画像濃度を測定する方法について記す。現像後の感材の青色光濃度、緑色光濃度、赤色光濃度を測定することにより、各画像形成層で形成される画像の青色光成分、緑色光成分、赤色光成分が予めわかっているのでその画像色素の組み合せからなっているとして各画像形成層で形成される画像濃度を求めることができる。そのようにして各画像形成層の主たる画像の濃度が測定により求められる。なお、ある一つの画像形成層で形成される画像の青色光成分、緑色光成分、赤色光成分は、他の画像を下記露光条件イ~口を組み合せて順次露光しその後現像することによって得ることができる。即ち、例えば上記の例でイエロー画像形成性青感性ハロゲン化銀乳剤層の画像濃度の測定について例を挙げて説明する。

【0053】下記露光条件口及びハを順次行い現像することによりイエロー画像形成層の主たるイエロー画像を得ることができ、それを濃度計にて測定することによりイエロー画像形成層で形成される色素画像の青色光濃度成分、緑色光濃度成分、赤色光濃度成分を得ることができる。その他のマゼンタ画像形成層で形成される色素画像の各色成分、シアン画像形成層で形成される色素画像の各色成分も同様にして得ることができる。

【0054】 (露光条件イ) 感光材料の主としてイエロー画像形成層の主たる分光感度領域の波長の光で露光量を変化させて、現像処理後の主たるイエロー画像の青色光濃度が最小濃度となる最小限の露光量で露光を行う。

【0055】(露光条件ロ)感光材料の主としてマゼン 夕画像形成層の主たる分光感度領域の波長の光で露光量 を変化させて、現像処理後の主たるマゼンタ画像の緑色 光濃度が最小濃度となる最小限の露光量で露光を行う。

[0056] (露光条件ハ) 感光材料の主としてシアン 画像形成層の主たる分光感度領域の波長の光で露光量を 変化させて、現像処理後の主たるシアン画像の赤色光濃 度が最小濃度となる最小限の露光量で露光を行う。

【0057】本発明において上記のイエロー、マゼンタ、シアン画像形成性ハロゲン化銀乳剤層にはそれぞれ互いに異なる分光感度波長領域を有する乳剤のいずれとも共通部分を有する分光感度を有するハロゲン化銀乳剤が含有されているのが好ましい。

【0058】説明を簡略に行えるよう本明細書においては、上記の互いに異なる分光感度を有するハロゲン化銀乳剤の内、イエロー画像形成層に含有されるハロゲン化銀乳剤をY乳剤、マゼンタ画像形成層に含有されるハロゲン化銀乳剤をM乳剤、そしてシアン画像形成層に含有されるハロゲン化銀乳剤をC乳剤と称することとする。又、イエロー、マゼンタ、シアン画像形成性ハロゲン化銀乳剤層に含有されるそれぞれ互いに異なる分光感度波長領域を有する乳剤のいずれとも共通部分を有する分光

(8)

特開平7-43870

13

感度を有するハロゲン化銀乳剤をP乳剤と称することとする。

【0059】本発明においては、P乳剤は、Y乳剤の分 光感度領域と共通部分を有する分光感度を有しており、 更にM乳剤の分光感度領域と共通部分を有する部分感 度、C乳剤の分光感度領域と共通部分を有する分光感度 を有している。

【0060】 Y乳剤の分光感度領域内のいずれかの波長で露光したときのY乳剤とP乳剤の感度の比が、好ましくは1/10~10の範囲である。同様にM乳剤の分光感度 10 領域内のいずれかの波長で露光したときのM乳剤とP乳剤の感度の比が、好ましくは1/10~10の範囲である。同様にC乳剤の分光感度領域内のいずれかの波長で露光したときのC乳剤とP乳剤の感度の比が、好ましくは1/10~10の範囲である。

【0061】本発明における好ましい一つの具体例においては、イエロー画像形成層は青感性ハロゲン化銀乳剤を含有し、マゼンタ画像形成層は緑感性ハロゲン化銀乳剤層を含有し、シアン画像形成層は赤感性ハロゲン化銀乳剤を含有している。更に上記イエロー画像形成性乳剤層には、青色光、緑色光、赤色光のいずれに対しても感光性を有するハロゲン化銀乳剤が混合されている。

【0062】上記マゼンタ画像形成性乳剤層及びシアン 画像形成性乳剤層にも同様に、青色光、緑色光、赤色光 のいずれに対しても感光性を有するハロゲン化銀乳剤が 混合されている。

【0063】別の好ましい一つの具体例においては、イエロー画像形成層は緑感性ハロゲン化銀乳剤を含有し、マゼンタ画像形成層は赤感性ハロゲン化銀乳剤層を含有し、シアン画像形成層は赤外感光性ハロゲン化銀乳剤を含有している。更に上記イエロー画像形成性乳剤層には、緑色光、赤色光、赤外光のいずれに対しても感光性を有するハロゲン化銀乳剤が混合されている。上記マゼンタ画像形成性乳剤層及びシアン画像形成性乳剤層にも同様に、緑色光、赤色光、赤外光のいずれに対しても感光性を有するハロゲン化銀乳剤画像混合されている。

【0064】更に別の好ましい一つの具体例においては、イエロー画像形成層は青感性ハロゲン化銀乳剤を含有し、マゼンタ画像形成層は緑感性ハロゲン化銀乳剤層を含有し、シアン画像形成層は赤感性ハロゲン化銀乳剤を含有している。更に該イエロー画像形成層及びシアン画像形成性層には、青色光、緑色光、赤色光のいずれに対しても感光性を有するハロゲン化銀乳剤が混合されている。

【0065】上記の様な組み合せの他にも、Y乳剤、M乳剤及びC乳剤の感色性は自由に選択が可能であり、互いに感色性が異なっていればどのような組み合せもとることができる。P乳剤は、イエロー層、マゼンタ層、シアン層の少なくとも一層に含有されていればよい。

【0066】本発明のイエロー、マゼンタ、シアン画像 50 米国特許2,563,785号、同2,588,982号に記載されたヒド

形成性ハロゲン化銀乳剤のそれぞれの分光感度と共通部分を有する分光感度を有するハロゲン化銀乳剤(P乳剤)は、分光増感色素の選択により実現することが出来る。例えば青色光、緑色光、赤色光に対しいずれにも感度を有する乳剤は、例えば青感性増感色素、緑感性増感色素、赤感性増感色素を併用することにより作製できる。

14

【0067】本発明の好ましい一つの実施態様においては、ハロゲン化銀の粒径は、赤感層乳剤は 0.1μ m \sim 0.6 μ m、緑感層乳剤は 0.15μ m \sim 0.8 μ m、青感性乳剤は $0.3\sim$ 1.2 μ mの範囲が好ましく使用できる。

[0068] 本発明に係る前記P乳剤の粒径は特に制限はないが、好ましくはY乳剤、M乳剤、C乳剤の内の最大の平均粒径に対し、0.4~3.0の比率の平均粒径であることが好ましい。更に好ましくは、0.7~2.0の比率であることが好ましい。

【0069】本発明に好ましく用いられる内部潜像型直接ポジ画像形成におけるカブリ処理は、全面露光を与えるか又はカブリ核を生成する化合物即ちカブリ剤を用いて行うことができる。

【0070】全面露光は画像露光した感光材料を現像被もしくはその他の水溶液に浸漬するか、又は湿潤させた後、全面的に均一露光することによって行われる。ここで使用する光源としては、上記写真感光材料の感光波長領域の光を有するものであればどの様な光源でもよく、又、フラッシュ光の如き高照度光を短時間当てることもできるし、弱い光を長時間当ててもよい。又、全面露光の時間は上記写真感光材料、現像処理条件、使用する光源の種類等により、最終的に最良のポジ画像が得られるよう広範囲に変えることができる。又、全面露光の露光量は、感光材料との組み合せにおいて、ある決まった範囲の露光量を与えることが最も好ましい。通常、過度に露光量を与えると最小濃度の上昇や減感を起こし、画質が低下する傾向がある。

【0071】次に本発明に好ましく用いるカブリ剤について述べる。

【0072】本発明において使用するカブリ剤としては 広範な種類の化合物を用いることができ、このカブリ剤 は現像処理時に存在すればよく、例えば写真感光材料の 支持体以外の構成層中(その中でも特にハロゲン化銀乳 剤層中が好ましい)、あるいは現像液あるいは現像処理 に先立つ処理液に含有せしめてもよい。又、その使用量 は目的に応じて広範囲に変えることができ、好ましい派 加量としては、ハロゲン化銀乳剤層中に添加するとき は、ハロゲン化銀1モル当たり1~1,500mg、好ましく は10~1,000mgである。又、現像液等の処理液に添加す るときの好ましい添加量は0.01~5g/リットル、特に 好ましくは0.05~1g/リットルである。

【0073】本発明に用いるカブリ剤としては、例えば 米国特許2,563,785号、同2,588,982号に記載されたヒド 15

ラジン類、あるいは米国特許3,227,552号に記載された ヒドラジド又はヒドラジン化合物;米国特許3,615,615 号、同3,718,479号、同3,719,494号、同3,734,738号及 び同3,759,901号に記載された複素環第4級窒素塩化合 物;更に米国特許4,030,925号記載のアシルヒドラジノ フェニルチオ尿素類の如きハロゲン化銀表面への吸着基 を有する化合物が挙げられる。又、これらのカブリ剤は 組み合わせて用いることもできる。例えば前出のRD1516 2には非吸着型のカブリ剤を吸着型のカブリ剤と併用す ることが記載されており、この併用技術は本発明におい 10 ても有効である。

【0074】本発明に用いるカブリ剤としては、吸着型、非吸着型のいずれも使用することができるし、それらを併用することもできる。

【0075】有用なカプリ剤の具体例を示せば、ヒドラ ジン塩酸塩、4-メチルフェニルヒドラジン塩酸塩、1-ア セチル-2-フェニルヒドラジン、1-ホルミル-2-(4-メチ ルフェニル)ヒドラジン、1-メチルスルホニル-2-フェニ ルヒドラジン、1-メチルスルホニル-2-(3-フェニルスル ホンアミドフェニル)ヒドラジン、1-ベンゾイル-2-フェ 20 ニルヒドラジン、ホルムアルデヒドフェニルヒドラジン 等のヒドラジン化合物;3-(2-ホルミルエチル)-2-メチ ルベンソチアソリウムプロマイド、3-(2-アセチルエチ ル)-2-ベンジル-5-フェニルベンゾオキサゾリウムプロ マイド、3-(2-アセチルエチル)-2-ベンジルベンゾセレ ナゾリウムプロマイド、2-メチル-3-〔3-(フェニルヒド ラジノ)プロピル) ベンゾチアゾリウムプロマイド、1,2 -ジヒドロ-3-メチル-4-フェニルピリド[2,1-b]ベンゾチ アゾリウムブロマイド、1,2-ジヒドロ-3-メチル-4-フェ ニルピリド[2,1-b]ベンゾセレナゾリウムブロマイド、 4.4'-エチレンビス(1.2-ジヒドロ-3-メチルピリド[2,1 -b] ベンゾチアゾリウムブロマイド等のN-置換第4級シ クロアンモニウム塩;5-(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニ リデン)-3-〔4-(2-ホルミルヒドラジノ)フェニル〕ロー ダニン、1,3-ピス〔4-(2-ホルミルヒドラジノ)フェニ ル) チオ尿素、7-(3-エトキシチオカルボニルアミノベ ンズアミド)-9-メチル-10-プロパギル-1, 2, 3, 4-ラトラ ヒドロアクリジニウムトリフルオロメタンスルホナー ト、1-ホルミル-2-〔4-{3-(2-メトキシフェニル)ウレ イド} フェニル〕ヒドラジン等が挙げられる。

【0076】本発明においてはそのほか例えばリサーチ・ディスクロージャー誌No. 22534 (1983年1月) 50~5 4ページ、同誌、No. 15162 (1976年11月) 76~77ページ、同誌No. 23510 (1983年11月) 346~352頁に記載されている4級塩複素環化合物、ヒドラジン系化合物が使用できる。本発明においては下記公報に記載されている造核剤が好ましく使用できる。特開平3-155543号公報の510~514頁に記載の一般式(N-I)で表される4級複素環化合物及び特開平3-95546号公報の60~65頁に記載の一般式(N-II)で表されるヒドラジン系化合物等で50

16

ある。

(9)

[0077]以下に特に好ましい具体的な化合物例を挙 げる。

【0078】 (F-1) 7-(3-シクロヘキシルメトキシ チオカルボニルアミノベンズアミド) -10-プロパルギル -1,2,3,4-テトラヒドロアクリジニウムトリフルオロメ タンスホナート

(F-2) 6-(3-エトキシチオカルボニルアミノベンズ アミド)-1-プロパルギル-2,3-トリメチレンキノリニウ ムトリフルオロメタンスルホナート

(F-3) 6-エトキシチオカルボニルアミノ-2-メチル-1-プロパルギルキノリニウムトリフルオロメタンスルホナート

(F-4) 7-{3-(5-メルカプトテトラゾール-1-イル)ベンズアミド}-10-プロパルギル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロアクリジニウムペルクロラート

(F-6) 1-ホルミル-2-{4-{3-{3-{3-(5-メルカプトテトラゾール-1-イル)フェニル}ウレイド}ベンズスルホンナミド}フェニル}ヒドラジン

(F-7) 1-ホルミル-2-{4-{3-{5-メルカプトテトラゾ ール-1-イル) ベンゼンスルホンアミド}フェニル}ヒドラジン

(F-8) 7-(3-エトキシチオカルボニルアミノベンズ アミド)-9-メチル-10-プロパギル-1,2,3,4-テトラヒド ロアクリジニウムトリフルオロメタンスルホナート

(F-9) 2-{4-{3-{3-{3-{3-{2-{2-}dun-5-(1-ドデ シルオキシカルボニルエトキシカルボニル) フェニルカ ルバモイル}-4-ヒドロキシ-1-ナフチルチオ}テトラゾー ル-1-イル}フェニル}ウレイド}ベンゼンスルホンアミ ド}フェニル}-1-ホルミルヒドラジン

本発明においては、画像形成層のうち、最も支持体から遠くにある画像形成層よりも外側の非感光性層にハロゲン化銀粒子を含有することが好ましい。ここで使用されるハロゲン化銀粒子は平均粒径は0.02~0.3μmのものが好ましく使用できる。粒径の分布は分布が広いものでも、粒径が揃ったいわゆる単分散性のハロゲン化銀粒子でもよい。ハロゲン化銀のハロゲン組成は制限はなくどのようなものも使用できるが、例えば臭化銀、塩化銀塩臭化銀、塩沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀などが使用できる。このハロゲン化銀粒子は画像形成に寄与しないものである。そのため感光性は高くともまた低くてもいずれでもよい。

【0079】本発明に係るハロゲン化銀乳剤層を有する 写真感光材料は、画像露光後、全面露光するか又はカブ リ剤の存在下に現像処理することによって直接ポジ画像 を形成する。

【0080】本発明に係る写真感光材料の現像に用いる 現像液において使用することのできる現像剤としては、 通常のハロゲン化銀現像剤、例えばハイドロキノンの如 きポリヒドロキシベンゼン類、アミノフェノール類、3(10)

ピラゾリドン類、アスコルビン酸とその誘導体、レダクトン額、フェニレンジアミン類等、あるいはその混合物が含まれる。具体的にはハイドロキノン、アミノフェノール、N-メチルアミノフェノール、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニルー4-メチルー4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、アスコルビン酸、N,N-ジエチル-p-フェニレンジアミン、ジエチルアミノ-0-トルイジン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキ 10シエチル)アニリン、4-アミノ-3-メチルーN-エチル-N-(β-ヒドロキ 10シエチル)アニリン、4-アミノ-N-エチル-N-(β-ヒドロキ 10シエチル)アニリン、4-アミノ-N-エチル-N-(β-ヒドロキ

17

添 加 剤	RD176	43
	頁	分類
化学增感剤	23	III
增感色素	23	IV
現像促進剤	29	XXI
カプリ防止剤	24	VI
安 定 剤	"	
色汚染防止剤	25	VII
画像安定剤	25	VII
紫外線吸収剤	25~26	VII
フィルター染料	"	
増 白 剤	24	V
硬 化 剤	26	X
塗布助剤	26~27	XI
界面活性剤	26~27	XI
可 塑 剤	27	XII
スペリ剤	"	
スタチック防止剤	"	
マット剤	28	XVI
パインダー	29	IX

本発明に係る感光材料の乳剤層には、発色現像主薬の酸化体とカップリング反応を行い色素を形成する色素形成カプラーを用いることができる。該色素形成カプラーは各々の乳剤層に対して乳剤層の感光スペクトル光を吸収する色素が形成されるように選択されるのが普通であり、青感性乳剤層にはイエロー色素形成カプラーが、緑感性乳剤層にはマゼンタ色素形成カプラーが、赤感性乳剤層にはシアン色素形成カプラーが用いられる。しかしながら、目的に応じて上記組合せと異なった用い方でハ 40 ロゲン化銀カラー写真感光材料を作ってもよい。

[0084]

【実施例】

実施例1

米坪量80g/m²の原紙の表裏両面にコロナ放電を施し、その表面には押し出しコーティング法により15%の濃度のアナターゼ型二酸化チタンを含む高密度ポリエチレンからなる27μmの厚さの樹脂被覆層を形成し、又、その裏面には共押出しコーティング法により、上下2層構造のポリエチレン樹脂被覆層を形成し、支持体を得た。

*キシエチル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(ァ-ヒドロキシプロビル)アニリン等が挙げられる。これらの現像剤を予め乳剤中に含ませておき、高旺水溶液 浸漬中にハロゲン化銀に作用させるようにすることもで

18

【0081】本発明におけるハロゲン化銀写真感光材料には公知の写真用添加剤を使用することができる。

[0082] 公知の写真用添加剤としては例えば以下に示したRD17643及びRD18716に記載の化合物が挙げられる。

[0083]

RD18	3716
頁	分類
648	右上
648	右上
648	右上
649	右下
n	,
650	左一右
•	~650左 "
651右	
650右	
650右	•
650右	
i	,
	"
650右	
651右	i
 	=

[0085] 得られた支持体の上に、下記に示す構成の各層を酸化チタンを含有するポリエチレン層の側に塗設し、その裏面側に裏面層を塗設し、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料を作製した。

[0086] (乳剤EM-1の調製) オセインゼラチンを含む水溶液を40℃に制御しながら、アンモニア及び硝酸銀を含む水溶液と、臭化カリウム及び塩化ナトリウム (モル比でKBr:NaCl=95:5) を含む水溶液とを、コントロールダブルジェット法で同時に添加して、粒径0.30 μ mの立方体塩臭化銀コア乳剤を得た。その際、粒子形状として立方体が得られるようにpH及びpAgを制御した。得られたコア乳剤に更にアンモニア及び硝酸銀を含む水溶液と、臭化カリウム及び塩化ナトリウム(モル比でKBr:NaCl=40:60)を含む水溶液とをコントロールダブルジェット法で同時に添加して、平均粒径0.42 μ m となるまでシェルと形成した。その際、粒子形状として立方体が得られるようにpH及びpAgを制御した。

【0087】水洗を行い水溶性塩を除去した後、ゼラチンを加え乳剤EM-1を得た。この乳剤EM-1の分布

50

(11)

特開平7-43870

の広さは8%であった。

【0088】 (乳剤EM-2の調製) オセインゼラチン を含む水溶液を40℃に制御しながら、アンモニア及び硝 酸銀を含む水溶液と、臭化カリウム及び塩化ナトリウム (モル比でKBr: NaCl=95:5) を含む水溶液とを、コン トロールダブルジェット法で同時に添加して、粒径0.18 μπの立方体塩臭化銀コア乳剤を得た。その際、粒子形 状として立方体が得られるようにpH及びpAgを制御し た。得られたコア乳剤に更にアンモニア及び硝酸銀を含 む水溶液と、臭化カリウム及び塩化ナトリウム(モル比 10 でKBr: NaCl=40:60) を含む水溶液とをコントロール ダブルジェット法で同時に添加して、平均粒径0.25μm となるまでシェルと形成した。その際、粒子形状として 立方体が得られるようにpH及びpAgを制御した。

【0089】水洗を行い水溶性塩を除去した後、ゼラチ ンを加え乳剤 EM-2を得た。この乳剤 EM-2の分布 の広さは8%であった。

*【0090】 (青感性乳剤EM-Bの作製) EM-1に 増感色素S-1を加えて色増感後、T-1を銀1モル当 たり600m添加して青感性乳剤EM-Bを作製した。

20

【0091】 (緑感性乳剤EM-Gの作製) EM-2に 増感色素S-2を加えて色増感した他は青感性乳剤と同 様にして緑感性乳剤EM-Gを作製した。

【0092】 (赤感性乳剤EM-Rの作製) EM-2に 増感色素S-3及びS-4を加えて色増感した他は青感 性乳剤と同様にして赤感性乳剤EM-Rを作製した。

【0093】 (汎感性乳剤EM-Pの作製) EM-1に 増感色素S-1、S-2、S-3及びS-4を加えて色 増感した他は青感性乳剤と同様にして汎感性乳剤EM-Pを作製した。

【0094】T-1:4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a, 7-テトラザインデン

[0095]

【化3]

$$\begin{array}{c} \text{S} & \text{S} & \text{S} \\ \text{S} & -1 \\ \text{C}\ell & \text{S} \\ \text{C}H_2 \\ \text{S} & -\text{CH} = \\ \text{C}H_2 \\ \text{C}H_2 \\ \text{S} & -\text{CH} = \\ \text{C}H_2 \\ \text{C}OOH \\ \text{C}H_2 \\ \text{S} & -\text{S} \\ \text{C}H_2 \\ \text{C}OOH \\ \text{C}H_2 \\ \text{S} & -\text{S} \\ \text{C} & -\text{C}H \\ \text{C} \\ \text{C} & -\text{C}H \\ \text{C} \\ \text{C} & -\text{C}H_2 \\ \text{C} \\ \text{C} & -\text{C}H_2 \\ \text{C} & -\text{C}H_2 \\ \text{C} \\ \text{C} & -\text{C}H_2 \\ \text{C} \\ \text{C} & -\text{C}H_2 \\ \text{C} \\ \text{C$$

S - 3
$$C\ell = CH = CH = CH_{0}$$

$$CH_{2})_{3}SO_{3}$$

$$CH_{2})_{3}SO_{3}$$

$$CH_{2})_{3}SO_{3}Na$$

$$S - 4$$

$$S - CH = C - CH = S$$

$$CH_{2})_{3}SO_{3} = CH_{2})_{3}SO_{3}H$$

【0096】上記EM-B、EM-G、EM-Rを用い 下記の構成からなるカラー写真感光材料A1からA4を作成 した。上記で作成した紙支持体の表面に第1層から第10 層を、裏面に第11層を下記の構成で塗布した。なお、塗 布助剤としてSA-1及びSA-2を用い、また、硬膜 50 シル)エステル・ナトリウム

剤としてH-1及びH-2を用いた。ここで硬膜剤の添 加量を調整して膨潤度が下記の値になるような試料A1~ A4を得た。

【0097】SA-1:スルホ琥珀酸ジ(2-エチルヘキ

(12)

特開平7-43870

2

ナトリウム

SA-2:スルホ琥珀酸ジ(2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチル)エステル・ナトリウム

H-2:テトラキス(ビニルスルホニルメチル)メタン

22

H-1:2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン・

	1 1 7 7 2 2	
層	構 成	塗布付量(g/m²)
第10層	ゼラチン	0, 78
(紫外線吸収層)	紫外線吸収剤(UV-1)	0.065
	紫外線吸収剤(UV-2)	0.120
	紫外線吸収剤(UV-3)	0.160
	油溶性染料 1	0.5×10^{-3}
	油溶性染料 2	0.5×10^{-3}
	溶媒(SO-2)	0.1
	シリカマット剤	0.03
第9層	ゼラチンA	1.43
(青感層)	青感性乳剤EM-B(塗布銀量)	0.5
	イエローカプラー(YC-1)	0.82
	ステイン防止剤(AS-2)	0.025
	溶媒 (SO-1)	0.82
	抑制剤 (ST-1,ST-2,T	-1)
第8層	ゼラチンA	0.54
(中間層)	混色防止剤(AS-1、AS-	3、AS-4等量)
		0.055
	溶媒(SO-2)	0.072
	イラシエーション防止染料(A	I - 3) 0.03
第7層	ゼラチンA	0.42
(イエロー	イエローコロイド銀	0, 03
コロイド銀層)	混色防止剤(AS-1、AS-	3、AS-4等量)
		0.04
	溶媒(SO-2)	0, 049
	ポリビニルピロリドン(PVP	
第6層	ゼラチンA	0. 54
(中間層)	混色防止剤(AS-1、AS-	
(.1 le1/E)	MCBAEA (110 11110	0, 055
	溶媒(SO-2)	0.072
第5層	ゼラチンA	1. 43
(緑感層)	緑感性乳剤EM-G(塗布銀量	
(Nextex/iii)	マゼンタカプラー(MC-1)	0.25
	イエローカプラー(YC-2)	0.06
	ステイン防止剤(AS-2)	0.019
	溶媒(SO-1)	0.31
ACC A FOR	抑制剤 (ST-1,ST-2,T	
第4層	ゼラチンA	0.75
(中間層)	混色防止剤(AS-1、AS-	
	With (0.0. 0.)	0. 055
	容媒 (SO-2)	0.072
	イラジエーション防止染料(A	
	イラジエーション防止染料(A	
第3層	ゼラチンA	1.38
(赤感層)	赤感性乳剤EM-R(塗布銀塩	•
	シアンカプラー(CC-2)	0.44
	· 溶媒(SO-1)	0.31

(13)特開平7-43870 23 ステイン防止剤(AS-2) 0.015 抑制剤 (ST-1,ST-2,T-1) 第2層 ゼラチンA 0.54 (中間層) 混色防止剤 (AS-1、AS-3、AS-4等量) 0.055 溶媒 (SO-2) 0.072 第1層 ゼラチンA 0.54 (HC層) 黒色コロイド銀 0.08 ポリビニルピロリドン (PVP) 0.03 第11層 ゼラチン 6.00 シリカマット剤 (裏面層) 0.65*【化4】 塗布銀量は銀換算による。 [0098] 油溶性染料 1 иНs 油溶性染料 2 NHC4H9 NHC4H9 A s - 3 $-(CH_2)_3COOC_6H_{13}(n)$ $(n)H_{13}C_{6}OOC(CH_{2})_{3}$ $C_{14}H_{27}(sec)$ (sec)H27C1. $C_{14}H_{29}(sec)$ (sec)H₂₅C₁ $C_{12}H_{25}(sec)$ (sec)H₂₅C の混合物

【0099】上記EM-B、EM-G、EM-R及びE M-Pを用い下記の構成からなるカラー写真感光材料B1 からB4を作成した。上記で作成した紙支持体の表面に第50い、また、硬膜剤としてH-1及びH-2を用いた。こ

1層から第10層を、裏面に第11層を下記の構成で塗布し た。なお、塗布助剤としてSA-1及びSA-2を用

(14)

特開平7-43870

26

25 こで硬膜剤の添加量を調整して膨潤度が下記の値になる ような試料A1~A4を得た。

第3層

(赤感層)

[0100]

• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		
層.	構 成	塗布付量(g/m²)
第10層	ゼラチン	0.78
(紫外線吸収層)	紫外線吸収剤(UV-1)	0.065
	紫外線吸収剤(UV-2)	0.120
	紫外線吸収剤(UV-3)	0.160
	油溶性染料 1	0.5×10^{-3}
	油溶性染料 2	0.5×10^{-3}
	溶媒 (SO-2)	0.1
	シリカマット剤	0.03
第9層	ゼラチンA	1.43
(青感層)	青感性乳剤EM-B(塗布銀量)	0.4
	汎感性乳剤EM-P(塗布銀量)	0.10
	イエローカプラー(YC-1)	0.82
	ステイン防止剤(AS-2)	0.025
	溶媒 (SO-1)	0.82
	抑制剤 (ST-1,ST-2,T-	-1)
第8層	ゼラチンA	0.54
(中間層)	混色防止剤(AS-1、AS-3	3、AS-4等量)
		0.055
	溶媒 (SO-2)	0.072
	イラジエーション防止染料(A I	-3) 0.03
第7層	ゼラチンA	0.42
(イエロー	イエローコロイド銀	0.03
コロイド銀層)	混色防止剤(AS-1、AS-3	3、AS-4等量)
	0.04	
	溶媒 (SO-2)	0.049
	ポリビニルピロリドン (PVP)	0.047
第6層	ゼラチンA	0.54
(中間層)	混色防止剤(AS-1、AS-3	3 、 A S – 4 等量)
	•	0.055
	溶媒(SO-2)	0.072
第5層	ゼラチンA	1.43
(緑感層)	緑感性乳剤EM-G(塗布銀量)	0.40
	汎感性乳剤EM-P(塗布銀量)	0.10
	マゼンタカプラー(MC-1)	0.25
	イエローカプラー(YC-2)	0.06
	ステイン防止剤(AS-2)	0.019
	溶媒 (SO-1)	0.31
	抑制剤 (ST-1,ST-2,T-	-1)
第4層	ゼラチンA	0.75
(中間層)	混色防止剤(AS-1、AS-3	3、AS-4等量)
		0.055
	溶媒 (SO-2)	0.072
	溶媒(SO-2) イラジエーション防止染料(A I	
		-1) 0.03

赤感性乳剤EM-R(塗布銀量)

1.38

0.24

ゼラチンA

	(15)		特開平7-43870
27		28 -	
	汎感性乳剤EM-P(塗布銀量)	0.06	
	シアンカプラー(CC-2)	0.44	
	溶媒 (SO-1)	0.31	
	ステイン防止剤(AS-2)	0.015	
	抑制剤 (ST-1,ST-2,T-1)		
第2層	ゼラチンA	0.54	
(中間層)	混色防止剤(AS-1、AS-3、AS-4等量)		
		0.055	
	溶媒 (SO-2)	0.072	
第1層	ゼラチンA	0.54	
(HC層)	黒色コロイド銀	0.08	
	ポリビニルピロリドン(PVP)	0.03	
第11層	ゼラチン	6.00	
(裏面層)	シリカマット剤	0.65	
こよる。	*AS-4, AS	-3. AI-1,	AI - 2, $AI - 3$

塗布銀量は銀換算による。

【0101】なお、層中に添加された素材を下記に示す。

【0102】SO-1:トリオクチルホスフェート

SO-2:ジオクチルフタレート

A S ー 1:2,4-ジ-t-オクチルハイドロキノン

AS-2:2,4-ジ-t-ブチルハイドロキノン

UV-1

*AS-4、AS-3、AI-1, Aİ-2, AI-3 ST-1:1-(3-アセトアミドフェニル)-5-メルカプト テトラゾール ST-2:N-ベンジルアデニン

[0103]

20 [化5]

UV-2

$$\begin{array}{c|c}
 & OH \\
 & C_4H_9(t)
\end{array}$$

UV-3

[0104]

[化6]

$$\begin{array}{c} \text{COOCH}_3\\ \text{Y C} - 2 \\ \text{(CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{CONH} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_{11}(t)\\ \text{NHCO}(\text{CH}_2)_3\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_{11}(t)\\ \text{C}_5\text{H}_{11}(t) \end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} C & C & -1 \\ \hline \\ C\ell & \\ CH_3 & C\ell \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_5H_{1\,1}(t) \\ \hline \\ C_2H_5 & \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} C & C & -2 \\ & & OII \\ & & OCHCONH \\ \hline & & & C_5H_{11}(t) \\ & & & & C_\ell \end{array}$$

[0105] [他7]

(17)

特開平7-43870

32

31 A I – 1

. H_2NOC CH-CH=CH-CH=CH $CONH_2$ HO N SO_3K

A I - 2

A 1 - 3

$$H_3C$$
 $CH-CH$
 C_2H_4C00H
 C_2H_4C00H

【0106】上記で作成した試料A1~A4と同様にして試料C1~C4を作成した。試料C1~C4では第3層赤感層、第5層緑感層、第9層青感層に造核剤として前記F-8及びF-9をハロゲン化銀に対し10-3重量%、10-2重量%それぞれ用いた以外は全くA1~A4と同様に試料を作成した。

 $[0\ 1\ 0\ 7]$ さらに試料D1~D4と全く同様にして、試料B1~B4を作成した。試料B1~B4では、第10層に平均粒径 $0.20\,\mu$ mの立方体塩化銀乳剤を $0.05\,g$ (銀換算)の付き 量となるように添加した以外はD1~D4と同様に作成した

【0108】上記で作成した試料R1~B4と同様にして試料D1~D4を作成した。試料D1~D4では第3層赤感層、第5層緑感層、第9層青感層に造核剤として前記F-8及びF-9をハロゲン化銀に対し10⁻³ 重量%、10⁻² 重量%それぞれ用いた以外は全くB1~B4と同様に試料を作成し

た。

【0109】上記で得られた試料A1~E4の各試料に対し、網点オリジナル原稿のうち、墨版とシアン版を密着させて下記蘇光条件-1で蘇光した。ついで墨版とマゼンタ版を密着させて下記に示す蘇光条件-2で蘇光した。更に墨版とイエロー版を試料に密着させて、下記に示す蘇光条件-3で蘇光した。

【0110】(蘇光条件-1)各々の感光材料を赤色フィルター(ラッテンNo.26)及びNDフィルターを通し白色光を蘇光する時にNDフィルター濃度を調整して、現像後の赤色光濃度が最小となる最低限の露光量で0.5秒間露光する。

【0111】(蘇光条件-2)各々の感光材料を緑色フィルター(ラッテンNo.58)及びNDフィルターを通し白色光を露光する時にNDフィルター濃度を調整して、現像後の緑色光濃度が最小となる最低限の露光量で0.5

(18)

特開平7-43870

秒間露光する。

【0112】 (露光条件-3) 各々の感光材料を青色フ ィルター (ラッテンNo.47B) 及びNDフィルターを通し 白色光を露光する時にNDフィルター濃度を調整して、 現像後の青色光濃度が最小となる最低限の露光量で0.5 秒間露光する。

33

【0113】上記の露光をした各試料の一部は下記の処 理条件-1にて処理をおこなった。但し、試料A1~A4及 び試料B1~B4はかぶり露光をおこなったが、現像液に浸 潰したままで、厚みが3㎜の現像液を通して感光材料表 * 10

*面に均一に全面露光された。試料C1~C4及び試料D1~D4 はかぶり露光を全く行わずにそのかわりその時間現像液 に浸漬されたままで処理が行われた。

[0114] 上記の露光をした各試料の残りの一部は処 理条件-1に準じて処理条件-2で処理をおこなった。 但し処理条件-2では、現像液の温度が2℃低く、また 発色現像液のpHを9.15に調整したこと以外は全く処理 条件-1と同様に処理をおこなった。

[0115]

処理条件-1

温度 時間

浸漬 (現像液)

37℃ 12秒

カブリ露光 12秒

(A1~A4、B1~B4: 1 ルックス)

(C1~C4、D1~D4: 照射せず)

現像 37℃ 95秒 漂白定着 35℃ 45秒 安定化処理 25~30℃ 90秒 乾燥 60~85℃ 40秒

処理液組成

(発色現像液)

ベンジルアルコール	15.0ml
硫酸第2セリウム	0.015g
エチレングリコール	8. Om1
亜硫酸カリウム	2.5g
臭化カリウム	0.6g
塩化ナトリウム	0.2g
炭酸カリウム	25.0 g
T-1	$0.1\mathrm{g}$
ヒドロキシルアミン硫酸塩	5.0g
ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム	2.0g
4-アミノ-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)	4.5g
アニリン硫酸塩	

蛍光増白剤(4,4′-ジアミノスチルベンジスルホン酸誘導体)1.0g 水酸化カリウム 2.0g

ジエチレングリコール 15.0ml

水を加えて全量を1リットルとしpHを10.15に調整す **%**[0116] る。 × 40

(漂白定着液)

ジエチレントリアミン五酢酸第二鉄アンモニウム 90.0g ジエチレントリアミン五酢酸 3.0gチオ硫酸アンモニウム (70%水溶液) 180ml 亜硫酸アンモニウム (40%水溶液) 27.5ml 3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール 0.15g

炭酸カリウム又は氷酢酸でpHを7.1に調整し、水を加え [0117]て全量を1リットルとする。

(安定化液)

0-フェニルフェノール

0.3g

(19)

特開平7-43870

35

36 亜硫酸カリウム (50%水溶液) 12ml エチレングリコール 10 g 1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸 2.5g塩化ピスマス 0.2g 硫酸亜鉛七水塩 0.7g 水酸化アンモニウム (28%水溶液) 2.0g ポリビニルピロリドン (K-17) 0.2g

蛍光増白剤(4,4′-ジアミノスチルペンジスルホン酸誘導体)2.0g

水を加えて全量を1リットルとし、水酸化アンモニウム 又は硫酸でpHを7.5に調整する。なお、安定化処理は2 10 た結果を表1に示す。

*の網点面積をドットメーターにて測定した。その得られ

槽構成の向流方式にした。

[0119]

【0118】現像して得られたチャートからY, M, C

【表1】

の各色の原稿フィルムの網点面積比率が50%である部分*

試料No.	膨潤度	処理条件-1	処理条件-2
A1(比 較)	113	60%	51%
A2(比 較)	136	60%	51%
A3(比 較)	155	61%	53%
A4(比 較)	169	60%	50%
B1(比 較)	114	61%	48%
B2(本発明)	137	60%	57%
B3(本発明)	154	61%	58%
B4(比 較)	170	59%	49%
C1(比 較)	113	60%	52%
C2(比 較)	136	. 6196	51%
C3(比 較)	155	60%	51%
C4(比 較)	168	59%	49%
D1(比 較)	114	60%	45%
D2(本発明)	138	61%	58%
D3(本発明)	155	60%	57%
D4(比 較)	171	61%	46%
E1(比 較)	114	60%	45%
E2(本発明)	138	61%	59%
E3(本発明)	155	60%	59%
E4(比 較)	172	61%	46%

【0120】以上の結果から本発明の試料は処理変動が 生じた場合でも網点の再現性が影響を受けにくく安定で あることがわかる。

[0121]

【発明の効果】本願発明の構成により、処理変動が生じ た場合にも網点の再現性に影響を受けにくい感光材料を 得ることができた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6 識別記号 庁内整理番号 FΙ 技術表示箇所 G03C 1/825 5/08 7/20 G03F 3/10 B 7369-2H